

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

«Харківський політехнічний інститут»

Д.В. Мірошніченко, Я.С. Балаєва, Ю.С. Кафтан

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕОКИСНЕНОГО
ВУГІЛЛЯ З НАЙВИЩОЮ ТЕПЛОТОЮ ЗГОРЯННЯ ТА
МАКСИМАЛЬНОЮ ВОЛОГОЄМНІСТЮ**

Монографія

Рекомендовано Вченою радою

Національного технічного університету

«Харківський політехнічний інститут»

Харків 2019

УДК 662.614.2

М 64

Рецензенти:

О.Б. Гринишин, доктор технічних наук, професор, професор кафедри хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка».

Є.І. Малий, доктор технічних наук, доцент, професор кафедри металургійного палива та вогнетривів Національної Металургійної Академії України.

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»

(протокол № 8 від 27.09.2019 р.)

Мірошниченко Д.В.

М 64 Взаємозв'язок властивостей неокисненого вугілля з найвищою теплотою згоряння та максимальною вологоємністю: монографія / Д.В. Мірошниченко, Я.С. Балаєва, Ю.С. Кафтан – Х : НТУ «ХПІ», ТОВ «Планета-Прінт» 2019. – 121 с.
ISBN 978-617-7751-50-1

У монографії наведено результати виконання комплексних досліджень, щодо визначення впливу складу, будови та технологічних властивостей неокисненого вугілля на показники його найвищої теплоти згоряння на вологий і сухий беззольний стан та максимальну вологоємність.

ISBN 978-617-7751-50-1

УДК 662.614.2

© Д.В. Мірошниченко, Я.С. Балаєва, Ю.С. Кафтан 2019 р.

© ТОВ «Планета –Прінт»

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ПЕРЕЛІК СИМВОЛІВ ТА ПОЗНАЧЕНЬ	6
ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ ВУГІЛЛЯ. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД	8
1.1 Загальні положення	8
1.2 Найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан	11
1.3 Вплив показників складу, будови та властивостей на найвищу теплоту згоряння вугілля на сухий беззольний стан	13
1.3.1 Технічний аналіз	13
1.3.2 Елементний склад	16
1.3.3 Петрографічна характеристика	21
1.4 Максимальна вологоємність	25
Висновки за розділом 1	27
РОЗДІЛ 2 МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	28
2.1 Стандартизовані методи вивчення складу та властивостей вугілля	28
2.1.1 Метод визначення найвищої теплоти згоряння вугілля на сухий беззольний стан	29
2.1.2 Визначення максимальної вологоємності вугілля	34
2.2 Вдосконалення методики визначення максимальної вологоємності вугілля	37
2.3 Дослідження з підбору матеріалу з постійним значенням максимальної вологоємності для застосування його у якості контрольного зразку	46
Висновки за розділом 2	49
РОЗДІЛ 3 НАЙВИЩА ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ НА СУХИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН	50
3.1 Комплексний аналіз показників якості досліджених проб вугілля	50

3.2	Зіставлення прогнозних залежностей розрахунку величини найвищої теплоти згоряння вугілля на сухий беззольний стан	56
3.3	Прогноз найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан	58
3.4	Порівняльна оцінка найвищої теплоти згоряння рівнометаморфізованого українського та американського вугілля	63
	Висновки за розділом 3	66
	РОЗДІЛ 4 МАКСИМАЛЬНА ВОЛОГОЄМНІСТЬ	67
4.1	Взаємозв'язок максимальної вологоємності з пористою структурою вугілля	67
4.2	Вплив показників складу, будови та властивостей вугілля на величину максимальної вологоємності	75
4.3	Вплив зольності та хімічного складу золи на величину максимальної вологоємності вугілля	78
4.4	Вплив окиснення на максимальну вологоємність вугілля	80
	Висновки за розділом 4	82
	РОЗДІЛ 5 НАЙВИЩА ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ НА ВОЛОГИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН	83
5.1	Взаємозв'язок показників найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан і максимальної вологоємності вугілля та величини найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан	83
5.2	Зіставлення прогнозних залежностей з розрахунку величини найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан	87
	Висновки за розділом 5	93
	ВИСНОВКИ	94
	СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	96
	ДОДАТОК. Методичні рекомендації з розрахунку найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан ($Q_{af_s}^{af}$)	109

Наукове видання

МІРОШНИЧЕНКО Денис Вікторович

БАЛАСВА Яна Сергіївна

КАФТАН Юрій Степанович

**ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕОКИСНЕНОГО ВУГІЛЛЯ
З НАЙВИЩОЮ ТЕПЛОТОЮ ЗГОРЯННЯ
ТА МАКСИМАЛЬНОЮ ВОЛОГОЄМНІСТЮ**

Монографія

Рекомендовано Вченою радою НТУ «ХПІ»

(протокол № 8 від 27.09.2019 р.)

В авторській редакції

Підписано до друку 10.10.2019 р. Формат 60×90/16.

Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.

Друк – цифровий. Ум. друк. аркушів. 7,56

Наклад 300 прим.

Видавець та виготовлювач ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРІНТ»

вул.. Багаліяї, 16, м. Харків, 61002

свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 4568 від 17.06.2013.

$$Q_s^{daf} = 0,328 \cdot 0 + 0,351 \cdot 0 + 0,361 \cdot \frac{72 \cdot 90}{100} + 0,361 \cdot \frac{28 \cdot 90}{100} + 0,369 \cdot 0 + 0,316 \cdot 2 + 0,355 \cdot 8 = 35,96 \text{ МДж/кг} \quad (6)$$

Розрахунок максимальної вологоємності вугілля здійснюється згідно рівняння (4.8):

$$W_{\max} = 7,1136 \cdot (1,15)^2 - 18,643 \cdot 1,15 + 13,987 = 2,0 \text{ \%}. \quad (7)$$

Зольність вугілля на робочий стан розраховується за рівнянням (4.3):

$$A^r = 7,7 \frac{100 - 2,0}{100} = 7,5 \text{ \%}. \quad (8)$$

Максимальна вологоємність вугілля на вологий беззольний стан розраховується за рівнянням (4.2):

$$W_{\max}^{af} = 2,0 \frac{100}{100 - 7,5} = 2,2 \text{ \%}. \quad (9)$$

Найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан (Q_s^{af}) розраховується за рівнянням (4.1):

$$Q_s^{af} = 35,96 \frac{100 - 2,2}{100} = 35,17 \text{ МДж/кг}. \quad (10)$$

Ключові слова: ВУГІЛЛЯ, НАЙВИЩА ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ НА ВОЛОГИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН, МАКСИМАЛЬНА ВОЛОГОЄМНІСТЬ, НАЙВИЩА ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ НА СУХИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН, КОНТРОЛЬ ЯКОСТІ.

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

У монографії використовуються наступні умовні скорочення, які не є загальноприйнятими:

ВАТ – відкрите акціонерне товариство;

ГОСТ – государственный стандарт;

ДСТУ – державний стандарт України;

ДП «УХІН» – Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (УХІН)»;

КХП – коксохімічне підприємство;

КХВ – коксохімічне виробництво;

НДР – науково-дослідна робота;

ОМВ – органічна маса вугілля;

ПАТ – публічне акціонерне товариство;

ПрАТ – приватне акціонерне товариство;

ЦЗФ – центральна збагачувальна фабрика;

№ Д.Р. – номер державної реєстрації;

ASTM – American Society for Testing and Materials;

ISO – International Standard Organization (Міжнародна організація стандартизації).

Інші скорочення, використані у роботі, є загальноприйнятими та широко використовуються у спеціальній літературі.

ПЕРЕЛІК СИМВОЛІВ ТА ПОЗНАЧЕНЬ

Перелік найбільш поширених у монографії символів та позначень наведено нижче:

A^d – зольність на сухий стан, %;

C_{ap} – вміст ароматичного вуглецю, %;

C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , O_d^{daf} – вміст відповідно вуглецю, водню, азоту та кисню на сухий беззольний стан, %;

Q_s^{af} – найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан, МДж/кг;

Q_s^{daf} – найвища теплота згоряння вугілля на сухий беззольний стан, МДж/кг;

R_0 – середній показник відбиття вітриніту, %;

S_t^d – вміст загальної сірки, %;

V^{daf} – вихід летких речовин на сухий беззольний стан, %;

W_{\max}^{af} – максимальна вологоємність вугілля на беззольний стан, %;

W_{\max} – максимальна вологоємність вугілля, %;

W^a – волога вугілля на аналітичний стан, %;

W_t^r – волога вугілля на робочий стан, %;

R – коефіцієнт кореляції;

D – коефіцієнт детермінації, %;

σ – середньоквадратичне відхилення, МДж/кг або %.

Приклад 2. Розрахувати найвищу теплоту згоряння на вологий беззольний стан за наступними вихідними даними: найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан $Q_s^{daf}=35,96$ МДж/кг.

Розрахунок. Найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан (Q_s^{af}) розраховується за рівнянням (4.4):

$$Q_s^{af} = 1,459 \cdot 35,96 - 17,36 = 35,11 \text{ МДж/кг}, \quad (4)$$

Приклад 3. Розрахувати найвищу теплоту згоряння на вологий беззольний стан за наступними вихідними даними: максимальна вологоємність $W_{\max}=2,0$ %.

Розрахунок. Найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан розраховується за рівнянням (4.5):

$$Q_s^{af} = -0,938 \cdot 2,0 + 37,10 = 35,22 \text{ МДж/кг}, \quad (5)$$

Приклад 4. Розрахувати найвищу теплоту згоряння вугілля на вологий беззольний стан за наступними вихідними даними: показник відбиття вітриніту $R_0=1,15$ %; вміст вітриніту $V_t=90$ %; вміст ліптиніту $L=2$ %; сума фюзенізованих компонентів $\sum OK=8$ %; рефлектограма вітриніту $V_t^{0,90-1,20}=72$ %; $V_t^{1,20-1,39}=28$ %, зольність $A^d=7,8$ %, аналітична волога $W^a=1,0$ %.

Розрахунок. Найвища теплота згоряння вугілля на сухий беззольний стан розраховується за рівнянням (4.6):

Приклади розрахунків

Приклад 1. Розрахувати найвищу теплоту згоряння на вологий беззольний стан за наступними вихідними даними:

найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан $Q_s^{daf}=35,15$ МДж/кг;

максимальна вологоємність $W_{max}=1,4$ %;

зольність $A^d=7,9$ %; аналітична волога $W^a=0,8$ %.

Розрахунок. Зольність вугілля на робочий стан розраховується за рівнянням (4.3):

$$A^r = 7,8 \frac{100-1,4}{100} = 7,7 \%, \quad (1)$$

Максимальна вологоємність вугілля на вологий беззольний стан розраховується за рівнянням (4.2):

$$W_{max}^{af} = 1,4 \frac{100}{100-7,7} = 1,5 \%, \quad (2)$$

Найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан (Q_s^{af}) розраховується за рівнянням (4.1):

$$Q_s^{af} = 35,15 \frac{100-1,5}{100} = 34,62 \text{ МДж/кг}, \quad (3)$$

Сучасна вугільна сировинна база виробництва доменного коксу в Україні характеризується нестабільним міжбасейновим складом. Частка українського вугілля протягом 2010–2016 рр. знизилася з 65,7 до 30,8 %, при одночасному відповідному збільшенні частки імпортного вугілля. Крім того, за цей період суттєво збільшилася частка вугілля Дальнього зарубіжжя – з 5,8 до 22,5 %. Вищезазначене спричиняє необхідність постійного оперативного контролю якісних показників вугілля, що надходить на коксохімічні та інші вуглепереробні підприємства України.

Окрім технологічної необхідності, згідно із чинними законодавством та нормативною документацією, з метою забезпечення раціональної структури імпорту при постачаннях твердого палива із-за кордону, повинна визначатися належність вугілля до бурого або кам'яного виду згідно показників відбиття вітриніту (R_0), виходу летких речовин на сухий беззольний стан (V^{daf}) та найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан (Q_s^{af}).

У свою чергу, для розрахунку показника Q_s^{af} необхідні значення найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан (Q_s^{daf}) та максимальної вологоємності (W_{max}) вугілля, устаткування для визначення яких на коксохімічних підприємствах України відсутнє, що потребує постійного виконання експертиз в ДП «УХІН». Це інколи призводить до затримок у своєчасній поставці вугілля на коксохімічні підприємства України та, тим самим, до порушення технології, зменшення виробництва коксової і металургійної продукції.

Таким чином, для забезпечення оперативного поточного контролю якості вугілля і безперебійного постачання сировини на коксохімічні підприємства необхідно виконання комплексних досліджень, спрямованих на визначення впливу складу, будови та технологічних властивостей вугілля на показники його найвищої теплоти згоряння на вологий і сухий беззольний стан та максимальної вологоємності.

РОЗДІЛ 1

ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ ВУГІЛЛЯ. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД

1.1 Загальні положення

Теплота згоряння є найважливішою теплофізичною характеристикою палива, що визначає максимально можливу кількість тепла, що виділяється при взаємодії його з киснем [1–3], яка в системі SI виражається у наступних одиницях виміру: МДж/кг, кДж/кг, Дж/г [4–8], а у технічній системі ккал/кг, кал/г.

Визначення теплоти згоряння палива здійснюється за відповідною нормативною документацією, прийнятою в різних країнах світу [9–15].

Теплота згоряння як класифікаційний параметр, що залежить від основних властивостей твердих паливних копалин (природа, склад, метаморфізм), і тому використовується у багатьох класифікаціях [16–19].

Згідно ГОСТ 25543–2013 «Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам» [18], вкопне вугілля в залежності від значення величин середнього показника відбиття вітриніту та теплоти згоряння на вологий беззольний стан поділяється на буре та кам'яне (табл.1.1).

У ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре та антрацит. Класифікація» [19] теплота згоряння на вологий беззольний стан, поряд з показником відбиття вітриніту та вмістом летких речовин, також використовується для розподілу вугілля на буре та кам'яне (табл. 1.2). Крім того, в ДСТУ 3472:2015 [19] теплота згоряння на сухий беззольний стан використовується для розподілу вугілля на кам'яне та антрацит (табл.1.2).

Так, при виході летких речовин менш 8 % та значенні найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан $\leq 35,2$ МДж/кг, вугілля відноситься до антрациту.

вміст вітриніту з $R_0=0,90\text{--}1,19$ %; для Vt_{IV} вміст вітриніту з $R_0=1,20\text{--}1,39$ %; для Vt_V вміст вітриніту з $R_0=1,40\text{--}2,20$ %;

Vt – загальний вміст вітриніту, %.

4.4.2 Максимальну вологоємність вугілля розраховують згідно рівняння (4.8):

$$W_{\max} = 7,1136 \cdot (R_0)^2 - 18,643 \cdot R_0 + 13,987, \quad (4.8)$$

де R_0 – показник відбиття вітриніту, %.

4.4.3 Отримані розрахункові значення найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності вугілля підставляють у рівняння (4.1) та розраховують найвищу теплоту згоряння вугілля на вологий беззольний стан.

де W_{max} – максимальна вологоємність вугілля, %.

4.4 Розрахунок Q_s^{daf} за відсутності даних щодо Q_s^{daf} та W_{max}

За відсутності експериментальних даних щодо найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності вугілля розрахунок найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан виконують наступним чином.

4.4.1 Найвищу теплоту згоряння на сухий беззольний стан розраховують за наступним рівнянням:

$$Q_s^{daf} = 0,328 \cdot Vt_I + 0,351 \cdot Vt_{II} + 0,361 \cdot Vt_{III} + 0,361 \cdot Vt_{IV} + 0,369 \cdot Vt_V + 0,316 \cdot L + 0,355 \cdot \Sigma OK, \tag{4.6}$$

де Q_s^{daf} – найвища теплота згоряння вугілля на сухий беззольний стан, МДж/кг;

$Vt_I, Vt_{II}, Vt_{III}, Vt_{IV}, Vt_V$ – складові вітриніту різного ступеню метаморфізму, %;

$L, \Sigma OK$ – вміст ліптиниту та суми фюзенізованих компонентів, %.

Складові вітриніту різного ступеню метаморфізму $Vt_I, Vt_{II}, Vt_{III}, Vt_{IV}, Vt_V$ розраховуються наступним чином:

$$Vt_n = m \cdot Vt / 100, \tag{4.7}$$

де Vt_n – складові вітриніту різного ступеню метаморфізму,

n – I, II, III, IV, V.

m – вміст вітриніту окремих стадій метаморфізму, зокрема, для Vt_I вміст вітриніту з $R_0 \leq 0,64$ %; для Vt_{II} вміст вітриніту з $R_0 = 0,65 - 0,89$ %; для Vt_{III}

Таблиця 1.1 – Види викопного вугілля

Вид вугілля	Середній показник відбиття вітриніту (R_0), %	Теплота згоряння на вологий беззольний стан (Q_s^{af}), МДж/кг	Вихід летких речовин на сухий беззольний стан (V^{daf}), %
Буре	Менш 0,60	Менш 24	–
Кам’яне	Від 0,40 до 2,59 вкл.	24 і більше	≥ 8
Антрацит	Від 2,20 та більше	–	Менш 8

Таблиця 1.2 – Розподіл вугілля за класифікаційними показниками

Найменування марки вугілля	Класифікаційні показники				
	Середній показник відбиття вітриніту (R_0), %	Вихід летких речовин на сухий беззольний стан (V^{daf}), %	Товщина пластичного шару (y), мм	Індекс Рогу, (RI), од.	Теплота згоряння, (Q_s^{daf}), МДж/кг
Буре	Менш 0,40	Від 50 до 70 вкл.	–	–	Менш 24,0 ¹
Довгополум’яне	Від 0,40 до 0,60 вкл.	Від 35 до 50	Менш 6	–	–
Пісне	Від 1,60 до 2,59	Від 8 до 18	Менш 6	Менш 13	Від 35,2 до 36,5 вкл.
Антрацит	Від 2,60 до 5,59	Менш 8	–	–	Менш 35,2

При значенні найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан від 35,2 до 36,5 МДж/кг включно вугілля відноситься до кам’яного марки пісне.

¹ Теплота згоряння на вологий беззольний стан, Q_s^{af} .
9

Згідно ГОСТ 30313–95 «Угли каменные и антрациты (угли среднего и высокого рангов). Кодификация» [16] кожному вугіллю присвоюється 14-значний код в залежності від величини показників якості. Тринадцята і чотирнадцята цифри (восьма цифрова група) цього коду позначають найвищу теплоту згоряння на сухий беззольний стан (Q_s^{daf}) та відповідають нижній межі діапазону параметра в 1 МДж/кг (табл. 1.3).

Таблиця 1.3 – Значення параметра (цифрові групи) в кодовому числі

Код	Найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан, Q_s^{daf} , МДж/кг	Код	Найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан, Q_s^{daf} , МДж/кг
21	Менш 22	31	Від 31 до 32
22	Від 22 до 23	32	Від 32 до 33
23	Від 23 до 24	33	Від 33 до 34
24	Від 24 до 25	34	Від 34 до 35
25	Від 25 до 26	35	Від 35 до 36
26	Від 26 до 27	36	Від 36 до 37
27	Від 27 до 28	37	Від 37 до 38
28	Від 28 до 29	38	Від 38 до 39
29	Від 29 до 30	39	Від 39 до 40
30	Від 30 до 31	40	Від 40 до 41

Для вугілля Кузбасу за теплою згоряння виділяють групи за ступенем окиснення, застосовуючи для цієї мети ГОСТ Р 50904–96 «Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация» [17].

Окиснене кам'яне вугілля і антрацит Кузнецького та Горлівського басейнів в залежності від величини відносного зменшення найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан палива (OK_Q) та кількості окисненої маси (OK_M) розподіляють на наступні групи (табл. 1.4).

де A^r – зольність вугілля на робочий стан, %.

Зольність вугілля на робочий стан розраховується:

$$A^r = A^a \frac{100 - W_{max}}{100}, \quad (4.3)$$

де A^a – зольність вугілля на аналітичний стан, %;

W_{max} – максимальна вологоємність вугілля, %.

4.2 Розрахунок Q_s^{af} за найвищою теплою згоряння вугілля на сухий беззольний стан

За відсутності експериментальних даних щодо максимальної вологоємності вугілля, найвищу теплоту згоряння на вологий беззольний стан розраховують за найвищою теплою згоряння на сухий беззольний стан за наступним рівнянням:

$$Q_s^{af} = 1,459 \cdot Q_s^{daf} - 17,36, \quad (4.4)$$

де Q_s^{daf} – найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан, МДж/кг

4.3 Розрахунок Q_s^{af} за максимальною вологоємністю вугілля

За відсутності експериментальних даних щодо найвищої теплоти згоряння вугілля на сухий беззольний стан найвищу теплоту згоряння на вологий беззольний стан розраховують за максимальною вологоємністю згідно рівняння (4.5):

$$Q_s^{af} = -0,938 \cdot W_{max} + 37,10, \quad (4.5)$$

3.3 Максимальна вологоємність – масова частка води вугілля у стані повного насичення його водою, що визначена у встановлених стандартом умовах.

4 РОЗРАХУНОК НАЙВИЩОЇ ТЕПЛОТИ
ЗГОРЯННЯ ВУГІЛЛЯ НА ВОЛОГИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН (Q_s^{af})

Ці рекомендації базуються на результатах досліджень при виконанні науково-дослідних робіт ДП «УХІН» з коксохімічними підприємствами України, зокрема НДР «Дослідження та розробка методики розрахунку найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан» на ПрАТ «АКХЗ» (№ держ. реєстр. 0112U003872), ПрАТ «ЗАПОРІЖКОКС» (№ держ. реєстр. 0112U006142), ПрАТ «ЕВРАЗ БАГЛІЙКОКС» (№ держ. реєстр. 0112U007051).

4.1 Розрахунок Q_s^{af} за відомими значеннями показників Q_s^{daf} та W_{max}^{af}

Розрахунок найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан (Q_s^{af}) виконується згідно наступного рівняння:

$$Q_s^{af} = Q_s^{daf} \frac{100 - W_{max}^{af}}{100}, \tag{4.1}$$

де Q_s^{daf} – найвища теплота згоряння вугілля на сухий беззольний стан, МДж/кг;
 W_{max}^{af} – максимальна вологоємність вугілля, %.

Максимальна вологоємність вугілля на вологий беззольний стан розраховується за наступним рівнянням:

$$W_{max}^{af} = W_{max} \frac{100}{100 - A^r}, \tag{4.2}$$

Таблиця 1.4 – Групи окиснення згідно ГОСТ Р 50904-96

Групи окиснення	Зменшення теплоти згоряння на сухий беззольний стан по відношенню до неокисненого, OK_Q , %	Петрографічний показник ступеня окиснення, $OK_{П}$, %	Галузь застосування
I	≤ 10	≤ 50	Усі види споживання, за винятком коксування та вугілля марки П для побутових потреб населення
II	> 10 до 25 включно	> 50	За погодженням із споживачем пиловидне спалювання у стаціонарному котельному устаткуванні

1.2 Найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан

Розрахунок найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан Q_s^{af} на підставі нормативного документа [20] здійснюється за рівняннями (1.1) – (1.3).

$$Q_s^{af} = Q_s^{daf} \frac{100 - W_{max}^{af}}{100}. \tag{1.1}$$

Максимальна вологоємність вугілля на вологий беззольний стан розраховується за наступним рівнянням:

$$W_{max}^{af} = W_{max} \frac{100}{100 - A^r}, \tag{1.2}$$

де A^r – зольність вугілля на робочий стан, %.

Зольність вугілля на робочий стан розраховується за наступним рівнянням:

$$A^r = A^a \frac{100 - W_{max}}{100}, \quad (1.3)$$

де A^a – зольність вугілля на аналітичний стан, %.

Аналіз літературних джерел висвітлив відсутність систематичних досліджень, спрямованих на прогноз найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан за даними показників його будови, складу та властивостей. Можливо лише відзначити працю 1962 року [21], у якій на підставі досліджень взаємозв'язку між величинами теплоти згоряння вугілля Донбасу розроблено наступне рівняння:

$$Q_s^{af} = 2,275 \cdot Q_s^{daf} - 45,65. \quad (1.4)$$

Діапазони співвідношень найвищої теплоти згоряння на сухий та вологий беззольний стани для донецького вугілля на підставі виконаних у роботі [21] досліджень наведені в таблиці 1.5.

Таблиця 1.5 – Співвідношення найвищої теплоти згоряння донецького вугілля

Найвища теплота згоряння, МДж/кг	
Q_s^{daf}	Q_s^{af}
Більш 34,33	Більш 32,45
33,29–34,33	30,14–32,45
31,19–33,29	25,54–30,14
Менш 31,19	Менш 25,54

1. СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ

Ці методичні рекомендації призначені для розрахунку найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан, яке постачається на коксохімічні підприємств України, з метою визначення виду вугілля, згідно класифікації ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація» та митної кодифікації згідно Митного тарифу України або ДК 016:2010 «Державний класифікатор продукції та послуг».

2. НОРМАТИВНІ ПОСИЛАННЯ

В цих методичних рекомендаціях є посилання на такі нормативні документи:

ДСТУ ISO 1928:2006 Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння

ДСТУ 3472:2015 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація.

3. ТЕРМІНИ ТА ВИЗНАЧЕННЯ

У цих рекомендаціях застосовують терміни та визначення понять, які зазначені нижче.

3.1 Найвища теплота згоряння вугілля на вологий беззольний стан палива – кількість тепла, що виділяється під час повного згоряння одиниці маси твердого палива в атмосфері кисню у калориметричній бомбі за умов знезоленого стану вугілля, але з загальною вологою (максимальною вологоємністю).

3.2 Найвища теплота згоряння за сталого об'єму – кількість тепла, що виділяється під час повного згоряння одиниці маси твердого палива в атмосфері кисню у калориметричній бомбі за визначених умов.

ЗМІСТ

1.	Сфера застосування	4
2.	Нормативні посилання	4
3.	Терміни та визначення	5
4.	Розрахунок найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан	6
4.1.	Розрахунок Q_s^{af} за відомими значеннями показників Q_s^{daf} та W_{max}	6
4.2.	Розрахунок Q_s^{af} за найвищою теплою згоряння вугілля на сухий беззольний стан	7
4.3.	Розрахунок Q_s^{af} за максимальною вологостістю вугілля	7
4.4.	Розрахунок Q_s^{af} при відсутності даних щодо Q_s^{daf} та W_{max}	7
	Додаток. Приклади розрахунків	10

З наведених у таблиці 1.5 даних можливо побачити, що значення величини найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан є нижчими, ніж відповідні значення величини найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан.

З огляду на той факт, що у рівняння (1.1) входять величини найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологості, був виконаний критичний аналіз літературних джерел, в яких наведені результати досліджень з визначення взаємозв'язку між ними та іншими показниками якості вугілля.

1.3 Вплив показників складу, будови та властивостей органічної маси вугілля на найвищу теплоту згоряння на сухий беззольний стан

Авторами численних наукових праць виконані дослідження з визначення впливу показників складу, будови та властивостей вугілля на величину його найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан. На підставі отриманих закономірностей розроблені кількісні залежності значень теплоти згоряння залежно від різних показників якості. Прогноз найвищої теплоти згоряння вугілля на сухий беззольний стан здійснювався за даними технічного, елементного та петрографічного аналізів.

1.3.1 Технічний аналіз

Однім з рівнянь, заснованих на даних технічного аналізу вугілля, є рівняння Гуталія [22]:

$$Q_s^{daf} = 4,1868 \cdot 10^{-3} (82 \cdot FC^d + \alpha \cdot V^{daf}) \tag{1.5}$$

де α – коефіцієнт, що залежить від виходу летких речовин на сухий беззольний стан.

В основу рівняння покладено допущення, що теплота згоряння нелеткого вуглецю FC^d є постійною величиною та дорівнює 34,33 МДж/кг, а теплота згоряння вугілля змінюється у залежності від кількісного виходу летких речовин. Коефіцієнт α , залежить від виходу летких речовин, що виділяється з різного вугілля. Значення величини α знижується від 145 до 80 при зростанні виходу летких речовин (V^{daf}) від 5 до 40 %.

В середньому відхилення розрахованого значення теплоти згоряння палива від отриманого експериментальним методом становить менш 3 %.

У роботі [23] у якості показника прогнозу теплоти згоряння було запропоновано використовувати вихід летких речовин:

$$Q_s^{daf} = -0,0064 \cdot (V^{daf})^2 + 0,2551 \cdot V^{daf} + 33,95 \quad (1.6)$$

На думку автора [23], використання в рівняннях для розрахунку теплоти згоряння показника V^{daf} [24] як інтегральної характеристики складу, ступеня метаморфізму та властивостей вугілля краще даних елементного складу, тому що це призводить до меншої похибки при розрахунку теплоти згоряння.

Дані для розрахунку наведені у довіднику якості кам'яного вугілля та антрацитів Донецького та Львівсько-Волинського басейнів [25].

Графічна інтерпретація розробленої моделі (1.6) наведена на рис. 1.1.

Значенням виходу летких речовин від 10 до 28 % (рис. 1.1) відповідають значення Q_s^{daf} , які дорівнюють $36,3 \pm 0,3$ МДж/кг.

З урахуванням допустимих розбіжностей при визначенні показника Q_s^{daf} можна вважати, що вугілля з виходом летких речовин в інтервалі $10 < V^{daf} < 28$ % за показником Q_s^{daf} практично не розрізняється.

При зростанні виходу летких речовин від 28 до 45 % теплота згоряння швидко знижується від 36,0 до 32,5 МДж/кг.

При зниженні виходу летких речовин в області від 10 до 2 % теплота згоряння також знижується до 34 МДж/кг.

ПЕРЕДМОВА

1. РОЗРОБЛЕНО: Державне підприємство «Український державний науково-дослідний вуглехімічний інститут (ДП «УХІН»)).

РОЗРОБНИКИ: к.т.н. Балаєва Я.С., к.т.н. Дроздник І.Д., к.т.н. Кафтан Ю.С., д.т.н. Мірошніченко Д. В.

2. ПРИЙНЯТО ТА НАДАНО ЧИННОСТІ: УНПА «УКРКОКС» (наказ № 14 від 15.09.2017 р.)

3. УВЕДЕНО ВПЕРШЕ

Право власності на цей документ належить УНПА «УКРКОКС». Відтворювати, тиражувати і розповсюджувати цей документ повністю або частково на будь-яких носіях інформації без офіційного дозволу заборонено. Щодо врегулювання прав власності звертатися до УНПА «УКРКОКС».

МЕТОДИЧНІ РЕКОМЕНДАЦІЇ
З РОЗРАХУНКУ НАЙВИЩОЇ ТЕПЛОТИ ЗГОРЯННЯ ВУГІЛЛЯ
НА ВОЛОГИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН (Q_s^{af})

Харків
2017

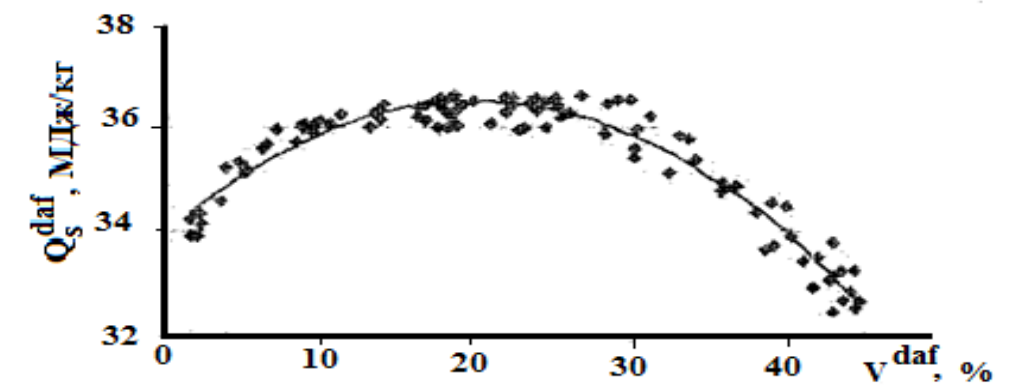


Рис. 1.1 Залежність теплоти згоряння від виходу летких речовин з вугілля

Як в будь-якому еволюційному процесі, при метаморфізмі кам'яного вугілля перехід від однієї області величин теплоти згоряння до іншої відбувається не стрибкоподібно, а поступово, без чітких меж значень показника виходу летких речовин.

На нашу думку, вихід летких речовин не завжди може бути інтегральною характеристикою якості твердого палива, тому що не відображає петрографічного складу вугілля.

Наприклад, у роботі [26] наведено, що найбільший вміст фюзенізованих компонентів на одному рівні виходу летких речовин у вугіллі призводить до збільшення виходу коксу і газу з одночасним зниженням виходу смоли та бензолу. Відзначено, що чим більша різниця у вмісті суми фюзенізованих компонентів у вугіллі з рівним виходом летких речовин, тим більш різко розрізняється вихід отриманого з нього коксу.

На підставі статистичної обробки аналізу 250 проб індійського вугілля, автори роботи [27] розробили наступну модель прогнозу теплоти згоряння:

$$Q_s^{daf} = -0,11 \cdot W^a - 0,03 \cdot A^d + 0,33 \cdot V^{daf} + 0,35 \cdot FC^d \quad (1.7)$$

де FC^d – нелеткий вуглець, %.

У рівнянні (1.7) та далі (рівняння 1.10, 1.11) спостерігається зворотньопропорційна залежність між аналітичної вологою та найвищою теплотою згоряння на сухий беззольний стан.

Крім усього іншого, це відображає негативний вплив окиснення вугілля, що призводить до зростання його вологості та зниження величини найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан [28].

1.3.2 Елементний склад

Кількість теплоти, одержаної при спалюванні палива, залежить від складу його органічної маси – вмісту в ньому вуглецю, водню, сірки, азоту і кисню та характеру зв’язків цих елементів у макромолекулах вугілля [29].

При спалюванні наважки вугілля в калориметричній бомбі під тиском кисню при постійному об’ємі вуглець згоряє до CO₂, водень – до H₂O. Пара, що утворюється з вологи палива та вологи, отриманої при згорянні водню органічної маси вугілля, конденсується до закінчення експерименту, сірка та азот окиснюються до SO₃ та NO₂ і розчиняються у воді, утворюючи H₂SO₄ та HNO₃ [30].

З числа елементів, що входять до складу палива, горючими є вуглець, водень і частина сірки (горюча сірка), теплоти згоряння цих елементів у вигляді простих речовин наведені в таблиці 1.6.

Слід зазначити, що теплоти згоряння вугілля, розраховані за адитивності теплоти згоряння елементів, завжди вище експериментальних величин, хоча різниця між ними відносно невелика [31].

Таблиця 1.6 – Реакції та теплоти згоряння деяких основних елементів

Реакція згоряння	Теплота згоряння, МДж/кг
C (графіт)+O ₂ =CO ₂	32,82
C (кокс)+O ₂ =CO ₂	33,91
H ₂ +0,5O ₂ =H ₂ O	121,42

113. Балаева Я.С. Прогноз классификационных показателей углей. Сообщение 1. Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2015. – № 9. – С. 2–11.

114. Балаева Я.С. Развитие представлений о взаимосвязи свойств углей с высшей теплотой сгорания и максимальной влагоемкостью / Я.С. Балаева, Ю.С. Кафтан, Д.В. Мирошниченко, Е.И. Котляров // Кокс и химия. – 2018. – № 1. – С. 1–9.

115. Балаева Я.С. Расчетный способ определения высшей теплоты сгорания углей на влажное беззольное состояние / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко // Збірник тез доповідей VII-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 19–20 травня 2014 р. – м. Львів, 2014. – С. 83.

116. Балаева Я.С. Прогноз высшей теплоты сгорания на влажное беззольное состояние / Я.С. Балаева // Збірник тез доповідей VII-ої Міжнародної науково-технічної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Хімія та сучасні технології», 27 – 29 квітня 2015 р. – м. Дніпропетровськ, 2015. – С. 155.

117. Балаева Я.С. Высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние / Я.С. Балаева // Збірник тез доповідей VIII-го Міжнародного науково-практичного форуму «Донбас 2020: перспективи розвитку очима молодих вчених», 31 травня–1 червня 2016 р. – м. Красноармійськ, 2016. – С. 81.

Найбільша величина розрахункових показників порівняно з фактичними пояснюється тим, що теплота згоряння органічних речовин є функцією не тільки їх елементного складу, але і їх будови, характеру зв'язків у молекулах.

Враховуючи той факт, що подвійні та потрійні вуглець-вуглецеві зв'язки є найміцнішими в органічній масі вугілля (табл. 1.7), нарощення в ній вмісту циклічно полімеризованого вуглецю із зростанням ступеня метаморфізму призводить до підвищення енергії розриву зв'язку ОМВ в цілому та відповідно до зниження теплоти згоряння при близьких значеннях вмісту окремих елементів.

Таблиця 1.7 – Середні значення енергії розриву зв'язків деяких атомів

Зв'язок	Енергія розриву зв'язку, кДж/моль
C-H	413,6
C-C	346,1
C=C	610,9
C≡C	836,3
C-N	305,3
C-O	358,3

Аналіз величини енергії різних зв'язків між С, Н, N та О показує, що вона завжди знижується, якщо до молекули входять атоми кисню і азоту.

Кількість та співвідношення основних елементів в органічній масі вугілля визначається впливом головних геолого-генетичних факторів – стадії метаморфізму, петрографічного складу та ступеня відновлення [32].

Велике практичне значення має встановлена закономірність зміни найвищої теплоти згоряння та елементного складу донецького вугілля із зростанням ступеня його метаморфізму (табл. 1.8) [33].

З табл. 1.8 даних видно, що із зростанням ступеня метаморфізму вугілля найвища теплота його згоряння спочатку зростає, а потім знижується у пісного вугілля та антрацитів. Це пояснюється тим, що коксове та піснувате спікливе вугілля містить більшу кількість водню, ніж пісне та антрацит.

Довгополум'яне, газове та жирне вугілля містять водню ще більше, ніж коксове та піснувате спікливе, проте характеризуються меншими значеннями найвищої теплоти згоряння, ніж вугілля середнього ступеня метаморфізму, внаслідок більшого вмісту в них кисню та меншого вмісту вуглецю [34].

В роботах [35–40] доведено, що достатня точність прогнозу величини найвищої теплоти згоряння досягається при використанні у прогнозних рівняннях показників технічного і елементного аналізів вугілля. При цьому необхідно зазначити, що показники технічного аналізу вугілля, зокрема, аналітична волога, зольність і вміст загальної сірки необхідні для перерахунку вмісту елементів на сухий та сухий беззольний стан і розрахунку теплоти згоряння.

Зв'язок теплоти згоряння з елементним складом органічної маси вугілля дало підстави для розробки великої кількості рівнянь для розрахунку теплоти згоряння за результатами елементного аналізу вугілля.

Після численних дослідів з визначення теплоти згоряння різних органічних речовин, Д. І. Менделєєв розробив відоме рівняння [31]. Теплота згоряння згідно цієї формули визначається у ккал/кг:

$$Q_s = 81 \cdot C + 300 \cdot H - (O - S). \quad (1.8)$$

Формула пригодна для будь-якого стану палива, тому в ній відсутні верхні індекси. При використанні цієї формули необхідно щоб усі введені дані відносились до однієї й тієїж маси (a, d, daf).

Для розрахунку найвищої теплоти згоряння палива у КДж/кг коефіцієнти правої частини формули (1.8) необхідно перемножити на 4,1868. Тоді:

$$Q_s = 339 \cdot C + 1256 \cdot H - 109 \cdot (O - S). \quad (1.9)$$

103. Балаева Я.С. Максимальная влагоемкость углей / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошніченко, Ю.С. Кафтан // Химия твердого топлива. – 2017. – № 6. – С. 3–14.

104. Мирошніченко Д.В. Особенности окисления жирного угля. Сообщение 1. Давление распираия / Д.В. Мирошніченко, Ю.С. Кафтан, Н.А. Десна, А.В. Сытник // Кокс и химия. – 2015. – № 10. – С. 12–18.

105. Орешко В.Ф. Исследование процесса окисления каменных углей / В.Ф. Орешко // Доклады АН СССР. 1950. – №2. – С. 331–333.

106. Хрисанфова А.И. Технология хранения углей и мероприятия по сокращению потерь топлива / А.И. Хрисанфова, В.Л. Литвинов. М.: Издательство «Недра», 1970. – 193 с.

107. Орешко В.Ф. Исследование процесса окисления каменных углей / В.Ф. Орешко // Доклады АН СССР. 1950. – №3. – С. 445–448.

108. Патент України на корисну модель № 121803. Термостат / Ю.С. Кафтан, Я.С. Балаева, Гризлов О.В. Опубл. 11.12.2017. – Бюл. № 23.

109. Мирошніченко Д.В. Расчетный способ определения высшей теплоты сгорания углей на влажное беззольное состояние / Д.В. Мирошніченко, Я.С. Балаева // Экология и промышленность. – 2012. – № 4. – С. 59–63.

110. Мирошніченко Д.В. Расчетный способ определения высшей теплоты сгорания углей на влажное беззольное состояние / Д.В. Мирошніченко, Я.С. Балаева // Кокс и химия. – 2013. – № 3. – С. 7–11

111. Мирошніченко Д.В. Расчетный способ определения высшей теплоты сгорания углей на влажное беззольное состояние / Д.В. Мирошніченко, Я.С. Балаева // Сборник трудов II-ой Межотраслевой научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, 27–28 марта 2013 г. – г. Харьков, 2013. – С. 125–131.

112. Balaeva Y.S. The gross calorific value in the wet ash-free state / Y.S. Balaeva, D.V. Miroshnichenko, Y.S. Kaftan // Petroleum and Coal. – 2017. – № 2. – P. 250–256.

94. Эттингер Л.И. Диффузионногенетическая классификация пустот в ископаемых углях / Л.И. Эттингер, И.В. Еремин // ХТТ. – 1973. – № 1. – С. 57–62.

95. Pysh'yev S. Effect of coal quality on its desulphurization 1. Influence of the organic matter / S. Pysh'yev, V. Gunka, O. Astakhova, Yu. Prysiazhnyi and M. Bratychak // Chemistry & Chemical technology. –2012. Vol. 6. –No. 4. – P. 443–450.

96. Gunka V. Lignite oxidative desulphurization. Notice 1. Process condition selection / V. Gunka, S. Pyshyev // International Journal of Coal Science & Technology. – 2014.– Vol. 1. – No. 1. – P. 62–69.

97. Балаева Я.С. Взаимосвязь максимальной влагоемкости с пористой структурой угля / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2016. – № 11. – С. 11–15.

98. Кучер Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, Л.Ф. Бутузова, В.А. Компанец // К.: «Наукова Думка», 1980.–168 с.

99. Балаева Я.С. Прогноз классификационных показателей углей. Сообщение 2. Максимальная влагоемкость / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2015. – № 12. – С. 7 13.

100. Балаева Я.С. Максимальна вологоемкість / Я.С. Балаева, Д.В. Мірошніченко // Збірник тез доповідей VIII-ої Міжнародної науково-технічної конференції «Поступ в нафтогазопереробній та нафтохімічній промисловості», 16–21 травня 2016 р.– м. Львів, 2016. – С. 122.

101. Balaeva Y.S. Moisture-holding capacity of coal / Y.S. Balaeva, D.V. Miroshnichenko, Y.S. Kaftan // Petroleum and Coal. – 2017. – № 3. – р. 302–310.

102. Румшинский Л.З. Математическая обработка результатов эксперимента: справочное пос. / Л.З. Румшинский. – М.: «Наука», главная редакция физико-математической литературы, 1971. – 192 с.

Таблиця 1.8 – Зміна елементного складу та найвищої теплоти згоряння донецького вугілля

Вугілля	Елементний склад ² , %					Найвища теплота згоряння, Q_s^{daf} , МДж/кг
	C^{daf}	H^{daf}	O_d^{daf}	S_t^d	N^{daf}	
Довгополум'яне	$\frac{76,0-86,0}{81,0}$	$\frac{5,0-6,0}{5,5}$	$\frac{10,0-17,0}{13,5}$	$\frac{2,0-2,5}{2,25}$	1,8	$\frac{32,03-33,91}{33,29}$
Газове	$\frac{78,0-89,0}{84,0}$	$\frac{4,5-5,5}{5,0}$	$\frac{7,0-16,0}{11,5}$	$\frac{1,0-1,5}{1,25}$	1,7	$\frac{33,08-34,75}{34,33}$
Жирне	$\frac{84,0-90,0}{87,0}$	$\frac{4,0-5,4}{4,7}$	$\frac{5,0-10,0}{7,5}$	$\frac{1,5-2,0}{1,75}$	1,6	$\frac{34,75-36,43}{35,38}$
Коксівне	$\frac{87,0-92,0}{89,5}$	$\frac{4,0-5,2}{4,6}$	$\frac{3,0-8,0}{5,5}$	$\frac{1,5-2,0}{1,75}$	1,5	$\frac{35,17-36,36}{36,01}$
Піснувате спікливе	$\frac{89,0-94,0}{91,5}$	$\frac{3,8-4,9}{4,4}$	$\frac{2,0-5,0}{3,5}$	$\frac{1,5-2,0}{1,75}$	1,4	$\frac{35,38-36,51}{36,01}$
Пісне	$\frac{90,0-95,0}{92,5}$	$\frac{3,4-4,4}{3,9}$	$\frac{1,6-4,5}{3,1}$	$\frac{1,0-1,5}{1,25}$	1,2	$\frac{34,75-36,43}{35,59}$
Антрацит	$\frac{91,0-96,0}{93,5}$	$\frac{1,3-3,0}{2,2}$	$\frac{1,0-2,0}{1,5}$	$\frac{1,0-1,5}{1,25}$	$\frac{0,1-1,3}{0,7}$	$\frac{33,91-35,17}{34,33}$

² У чисельнику наведено інтервал мінімальних та максимальних значень показників, а у знаменнику їх середні значення

Згідно [41] усі недоліки визначення показників технічного та елементного складу вугілля відображаються на величині його теплоти згорання, що розраховане за рівнянням (1.8) Тоді:

За допомогою рівняння (1.10) перевіряють відповідність між розрахунковими за рівнянням (1.8) та результатами експериментального визначення найвищої теплоти згорання палива [6].

Зокрема, розраховують величину дельта (Δ):

$$\Delta = Q_{s, \text{роз.}}^{daf} - Q_{s, \text{екс.}}^{daf}, \quad (1.10)$$

де $Q_{s, \text{роз.}}^{daf}$ – розрахункове значення найвищої теплоти згорання за рівнянням (1.8), МДж/кг;

$Q_{s, \text{екс.}}^{daf}$ – експериментальне значення величини найвищої теплоти згорання, МДж/кг.

Встановлено, що за коректної роботи лабораторії значення Δ , не повинно перевищувати 0,418 МДж/кг.

Величина Δ може досягати 0,837 МДж/кг при аналізі високозольного та високосірчистого вугілля.

У рівняннях (1.10) та (1.11) Дюлонг та Штейер запропонували внести показник вмісту аналітичної вологи (W^a) [22]:

За Дюлонгом:

$$Q_s^{daf} = -0,03 \cdot W^a + 0,34 \cdot C^{daf} + 1,22 \cdot \left(H^{daf} - \frac{O_d^{daf}}{8} \right) + 0,10 \cdot S_t^d. \quad (1.11)$$

За Штейером:

84. Мирошниченко Д.В. Теплота сгорания углей / Д.В. Мирошниченко, Я.С. Балаева, Е.Б. Прибавкина, В.Д. Григорьева // Углекимический журнал. – 2013. – № 1. – С. 3–15.

85. Мирошниченко Д.В. Прогноз выхода химических продуктов коксования по данным элементного и петрографического анализов угля / Д.В. Мирошниченко, М.Б. Головкин // Кокс и химия. – 2015. – № 3. – С. 2–13.

86. Головкин М.Б. Современное состояние вопроса прогнозирования выхода кокса и основных химических продуктов коксования / М.Б. Головкин, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2011. – № 9. – С. 45–52.

87. Головкин М.Б. Использование данных элементного и петрографического анализов углей для прогнозирования выхода химических продуктов коксования / М.Б. Головкин, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2012. – № 6. – С. 9–18.

88. Ильин В.А. Линейная алгебра / В.А. Ильин, Э.Г. Позняк. Уч. для вузов. 6-е изд., стер. М.: Физматлит. 2004. – 280 с.

89. Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. – М.: Наука. 1970. 576 с.

90. Кремер Н.Ш. Высшая математика для экономистов / Н.Ш. Кремер, Б.А. Путко, И.М. Тришин, М.Н. Фридман // Под ред. Н.Ш. Кремера. 3-е изд. М.: ЮНИТИ-ДАНА. 2007. – 479 с.

91. Гусак В.Г. Развитие научных принципов и практика получения высококачественного кокса из углей различных бассейнов. Автореферат / Владимир Георгиевич Гусак. – Днепропетровск.: Из-во ТОВ «С.А.М.», 2015. – 20 с.

92. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев –М.: Химия, 1984.–592 с.

93. Дубинин М.М. Исследование пористой структуры твердых тел сорбционными методами / М.М. Дубинин, Г.С. Жук, Е.Д. Заверина // Журнал физической химии. – 1957. –Вып.5. – С. 1126–1135.

техника, технология, образование, здоровье» (MicroCAD-2015г.), под.ред. Соколова Е.И.Х.: НТУ «ХПИ». 2015.– С. 233.

75. Балаева Я.С. Прогноз высшей теплоты сгорания углей для коксования / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Химия твердого топлива. – 2017. – № 3. – С. 10–15.

76. Мирошниченко Д.В. Влияние окисленности на насыпную плотность углей / Денис Викторович Мирошниченко // Кокс и химия. – 2014. – № 5. – С. 2–9.

77. Мирошниченко Д.В. Развитие теории и практики использования окисленных углей для производства доменного кокса // Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. Харьков. 2016 г.– 392 с.

78. Мирошниченко Д.В. Сопоставление расчетных способов прогноза высшей теплоты сгорания углей / Д.В. Мирошниченко, Я.С. Балаева // Кокс и химия. – 2011. – № 11. – С. 16–19.

79. Гусак В.Г. Сравнительная оценка состава, строения и свойств равнометаморфизованных углей Донецкого бассейна и американских углей / В.Г. Гусак, И.Д. Дроздник, Ю.С. Кафтан, Я.С. Балаева, Е.В. Прибавкина // Кокс и химия. – 2012. – № 4. – С. 2–9.

80. Балаева Я.С. Прогнозная оценка состава, строения и свойств равнометаморфизованных углей донецкого бассейна и американских углей / Я.С. Балаева // Збірник матеріалів «Наукова Україна» Всеукраїнської студентської наукової конференції з міжнародною участю. Дніпро: «SekumSoftware», 2015. – С. 292.

81. Гагарин С.Г. Оценка степени ароматичности структуры бурых углей / С.Г. Гагарин, Е.Б. Леснокова, Л.В. Шуляковская //ХТТ. –1993. –№ 1. – С. 3–11.

82. Гульмалиев А.М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гульмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. – М.: Изд-во МГГУ, 2003.–556 с.

83. Ван-Кревелен Д.В. Наука об угле /Д.В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер.– М.: ГНТИ литературы по горному делу, 1960.–304 с.

$$Q_s^{daf} = -0,03 \cdot W^a + 0,34 \cdot C^{daf} + 1,4388 \cdot H^{daf} + 0,10 \cdot S_t^d - 0,13 \cdot O_d^{daf}. \quad (1.12)$$

1.3.3 Петрографічна характеристика

У роботі [42] наведено, що в залежності від стадії метаморфізму вугілля найвища теплота згоряння змінюється екстремально (рис. 1.2).

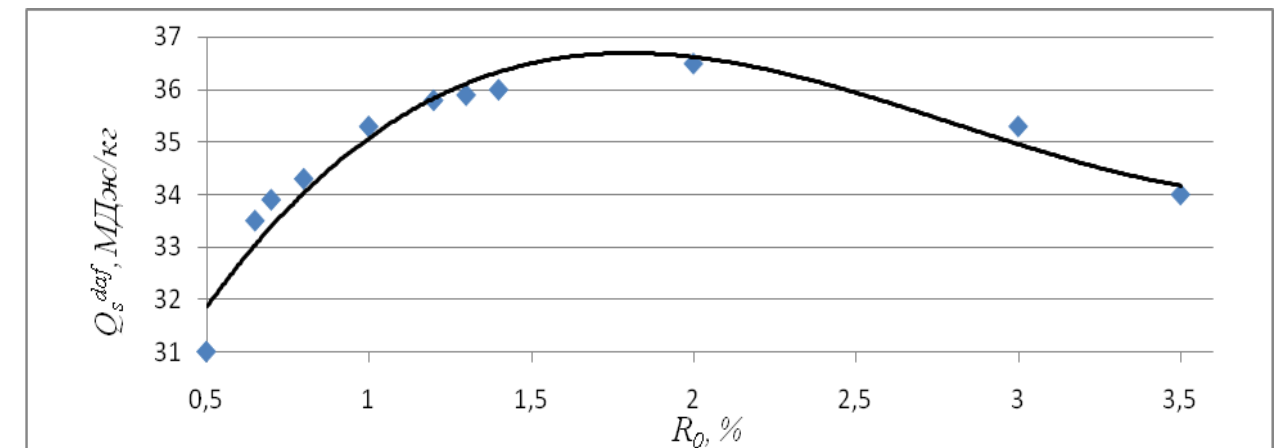


Рис. 1.2 Характер взаємозв'язку найвищої теплоти згоряння з показником відбиття вітриніту для кам'яного вугілля Кузбасу

На початкових стадіях характерно досить інтенсивне зростання найвищої теплоти згоряння від 31 до 35 МДж/кг із збільшенням показника відбиття R_0 від 0,5 до 0,8–1,0 %. В діапазоні $R_0 \sim 1\text{--}2\%$ найвища теплота згоряння зберігається приблизно на рівні 35–37 МДж/кг.

У антрацитів відбувається деяке зниження найвищої теплоти згоряння до 35–34 МДж/кг при значенні показника відбиття вітриніту, що дорівнює 3,0–3,5 %.

Найвища теплота згоряння істотно залежить не тільки від ступеня метаморфізму, але і від петрографічного складу вугілля (табл.1.9). Найвища теплота згоряння закономірно збільшується в ряду інертиніт–вітриніт–ліптиніт із зростанням показника відбиття вітриніту до його значення рівного 1,1 %. Найвища теплота згоряння змінюється екстремально з максимумами в межах

R_0 – 0,80 % для ліптиніту та $R_0 \sim 1,1$ % для вітриніту, після чого відбувається деяке її зниження. У фюзенізованих компонентах (інертиніт) спостерігається безперервне зростання найвищої теплоти згоряння до значення $R_0 \sim 1,1$ % та подальша стабілізація.

З ростом вмісту суми фюзенізованих компонентів найвища теплота згоряння вугілля істотно знижується. Значення найвищої теплоти згоряння петрографічних мікрокомпонентів вугілля наведені в таблиці 1.9 [43].

Найвища теплота згоряння в межах кожної стадії метаморфізму закономірно збільшується у ряду інертиніт – вітриніт+семівітриніт – ліптиніт за рахунок збільшення вмісту водню в зазначених мацералах.

Найвища теплота згоряння досягає максимуму в межах II стадії для ліптиніту та III, IV та V стадій ($R_0 \sim 1,1$ – $1,84$ %) для вітриніту +семівітриніту. Для мацералів групи інертиніту спостерігається безперервне зростання теплоти згоряння у всьому діапазоні метаморфізму, що досягає максимального значення для антрацитів.

Таблиця 1.9 – Найвища теплота згоряння мікрокомпонентів вугілля

Стадія метаморфізму згідно [44]	Показник відбиття вітриніту, R_0 , %	Найвища теплота згоряння (Q_s^{daf}), МДж/кг		
		вітриніт та семівітриніт	інертиніт	ліптиніт
I	0,62	31,86	32,53	36,09
II	0,80	34,75	33,12	38,02
III	1,10	36,05	34,21	37,39
IV	1,32	36,55	34,33	36,06
V	1,84	36,43	34,83	–
VI	2,24	35,67	35,38	–
VII	3,12	35,25	35,30	–

Найвища теплота згоряння петрографічно неоднорідного вугілля вважається адитивною функцією теплоти згоряння окремих мацералів (Q_{Vi}^{daf} ,

Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. – 21 с. – (Межгосударственный стандарт).

68. Угли каменные. Метод определения пластометрических показателей: ГОСТ 1186–87 (СТ СЭВ 5775–86). – [Действующий от 1988–01–01]. – М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1988. – 17 с. – (Межгосударственный стандарт).

69. Дроздник И.Д. Методика проведения «ящичных» коксований проб угольных концентратов (шихт) в условиях коксохимического производства ПАО «АрселорМиттал Кривой Рог» / И.Д. Дроздник, Д.В. Мирошниченко // УХИН, 2011. – 16 с.

70. Кокс доменный ООО «Метинвест Холдинг»: ТУ У 19.1–00190443–065:2015). – [Действующий от 2016–01–01]. – Х.: ДП «Харьковстандарт-метрология», 2016. – 26 с. – (Национальный стандарт).

71. Балаева Я.С. Прогноз классификационных показателей углей. Сообщение 3. Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние / Я.С.Балаева, Д.В.Мирошниченко, Ю.С. Кафтан // Кокс и химия. – 2016. – № 4. – С. 2–9.

72. Балаева Я.С. Прогноз теплоты сгорания топлива / Я.С. Балаева // Инновационные пути модернизации базовых отраслей промышленности, энерго- и ресурсосбережение, охрана окружающей среды: сборник трудов IV Международной научно-практической конференции молодых ученых и специалистов, 25 26 марта 2015 г., г. Харьков: ГП «УкрНТЦ «Энергосталь», 2015. С. 50.

73. Балаева Я.С. Прогноз величины высшей теплоты сгорания углей / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко, Ю.С. Кафтан, Ю.Б.Тютюнников // Углекимический журнал. – 2015. – № 5. – С. 3–13.

74. Балаева Я.С. Прогноз теплоты сгорания топлива / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко // Сборник тезисов докладов XXIII Международной научно-практической конференции «Информационные технологии: наука,

(ИСО 7404–3–84). – [Действующий от 1998–03–27]. – К.: Госстандарт Украины, 1998. – 15 с. – (Государственный стандарт Украины).

59. Угли бурые, каменные, антрациты, твердые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Метод определения показателей отражения: ГОСТ 12113–94 (ИСО 7404–5–85). – [Действующий от 1996–09–20]. – К.: Держстандарт України, 1996. – 19 с. – (Національний стандарт України).

60. Угли. Термины и определения: ГОСТ 17070–2014. – [Действующий от 1989–07–01]. М.: ИПК Издательство стандартов, 1989. – 17 с. – (Межгосударственный стандарт).

61. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии: СОУ-Н МПП 77.080–011:2004. – [Действующий от 2005–07–01]. – К.: Госстандарт Украины, 2005. – 28 с. – (Национальный стандарт Украины).

62. Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги: ГОСТ 11014–81. – [Действующий от 1982–07–01]. – М.: Издательство стандартов, 1981. – 8 с. – (Государственный Стандарт Союза ССР).

63. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / К.Ф. Павлов, П.Г. Романков, А.А. Носков. – Л.: 10-е изд. перер. и дополн., 1987. – 578 с.

64. Белопухов С.Л. Физическая и коллоидная химия. Задачи и упражнения. Уч. пос. /. Издательство ООО «Проспект», 2006. – 208 с.

65. Дроздник И.Д. Методика измерения максимальной влагоемкости углей / И.Д. Дроздник, Я.С. Балаева // ГП «УХИН». – 2017. – 12 с.

66. Балаева Я.С. Разработка стандартного образца с фиксированным значением максимальной влагоемкости / Я.С. Балаева, Д.В. Мирошниченко, И.В. Шульга // Углекимический журнал. – 2016. – № 2. – С. 3–7.

67. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. Технические условия: ГОСТ 4453–74. – [Действующий от 1976–01–01]. – М.:

Q_I^{daf} , Q_L^{daf}), оскільки реакція згоряння органічної речовини термодинамічно еквівалентна сумі реакцій для кожного компонента, що входить до її складу [45, 46]:

$$Q_s^{daf} = Q_{Vt}^{daf} \cdot X_{Vt} + Q_I^{daf} \cdot X_I + Q_L^{daf} \cdot X_L, \quad (1.13)$$

де X_{Vt} , X_I , X_L – масові частки відповідно вітриніту, інертиніту та ліптиніту у складі органічної маси вугілля;

Q_{Vt}^{daf} , Q_I^{daf} , Q_L^{daf} – найвищі теплоти згоряння відповідно вітриніту, інертиніту та ліптиніту, МДж/кг.

Найвищі теплоти згоряння окремих мацералів пропонується розраховувати за наступними рівняннями:

За $R_0 < 1,24\%$:

$$Q_{Vt}^{daf} = 36,403 + 5,1673 \cdot \Delta R_0 - 14,0086 \cdot (\Delta R_0)^2, \quad (1.14)$$

$$Q_{Vt}^{daf} = 33,752 + 8,3237 \cdot \Delta R_0 - 9,9422 \cdot (\Delta R_0)^2, \quad (1.15)$$

$$Q_{Vt}^{daf} = 37,968 + 0,2324 \cdot \Delta R_0 - 8,0578 \cdot (\Delta R_0)^2, \quad (1.16)$$

де $\Delta R_0 = R_0 - 0,9\%$.

За $R_0 > 1,24\%$

$$Q_{Vt}^{daf} = 36,544 - 1,2184 \cdot (\Delta R_0), \quad (1.17)$$

$$Q_I^{daf} = 35,433 + 0,2348 \cdot (\Delta R_0), \quad (1.18)$$

$$Q_L^{daf} = 37,116 + 5,2469 \cdot \Delta R_0 - 8,0578 \cdot (\Delta R_0)^2, \quad (1.19)$$

де $\Delta R_0 = R_0 - 1,24 \%$.

Аналіз наведених залежностей (рівняння 1.12–1.18), дозволяє зробити висновок щодо некоректності прив'язки прогнозу найвищої теплоти згоряння мацералів груп інертиніту та ліптиніту до певного рівня значення вітриніту. Крім того, відсутні рівняння щодо прогнозу мацералів груп семівітриніту, хоча їх кількість може досягати 5 % та більше.

При обґрунтуванні впливу змішаних факторів на величину найвищої теплоти згоряння методом статистичного моделювання складних та багатовимірних залежностей основних енергетичних характеристик у роботі [47] розроблені адекватні експериментальним значенням кількісні залежності, що дозволяють розрахувати найвищі теплоти згоряння енергетичного вугілля Кузбасу:

$$Q_s^{daf} = -0,3494 \cdot W_t^r + 0,1866 \cdot C^{daf} - 0,3192 \cdot (\Delta R_0)^2 + 21,4534. \quad (1.20)$$

Відносна похибка прогнозу рівняння (1.19) не перевищує 10 %, що з урахуванням точності виконання відповідних аналізів властивостей вугілля, є досить високим значенням. Середньоквадратичне відхилення фактичних від розрахункових значень становить 0,71 МДж/кг.

В праці Гладуна Т.Г., Гагаріна С.Г. розроблено рівняння для розрахунку найвищої теплоти згоряння кам'яного вугілля Кузбасу [48]:

$$Q_s^{daf} = (0,35 - 0,004 \cdot R_0) \cdot C^{daf} + 1,20 \cdot H^{daf} + 0,13 \cdot (S_t^d - O_d^{daf}) \quad (1.21)$$

Мірошниченко Д.В. та Улановський М.Л. запропонували для розрахунку найвищої теплоти згоряння кам'яного вугілля Донбасу наступне рівняння [49]:

$$Q_s^{daf} = 0,463 \cdot C^{daf} + 0,577 \cdot H^{daf} + 0,235 \cdot S_t^d - 0,673 \cdot R_0 - 0,02 \cdot C_{ap} - 7,375 \quad (1.22)$$

Вміст ароматичного вуглецю розраховується за наступним рівнянням:

50. Кормер М.В. Зависимость температуры сгорания угля от его гранулометрического состава / М.В. Кормер, Е.О. Шмельцер, В.П. Лялюк и др. // Кокс и химия. – 2015. – № 1. – С. 10–15.

51. Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения максимальной влагоемкости: ГОСТ 8858–93 (ИСО 1018–75). – [Действующий от 1997–07–01]. – К.: Госстандарт Украины, 1996. – 15 с. – (Межгосударственный стандарт).

52. Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка: ДСТУ 3528–97 (ГОСТ 8606–93) (ISO 334–92). – [Чинний від 1997–07–04]. – К.: Держстандарт України, 1997. – 9 с. – (Національний стандарт України).

53. Вугілля кам'яне та антрацит для пиловидного спалювання на теплових електростанціях. Технічні умови: ДСТУ 4083–2002. – [Чинний від 2002–03–19]. – К.: Держстандарт України, 2002. – 9 с.

54. Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробовувань: ДСТУ 4096–2002. – [Чинний від 2003–01–01]. – К.: Госстандарт Украины, 2002. – 3 с. (Национальный стандарт Украины).

55. Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги: ГОСТ 27314–91 (ИСО 589–81). – [Действующий от 1993–01–01]. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1991. – 11 с. – (Межгосударственный стандарт).

56. Топливо твердое. Метод определения углерода и водорода: ГОСТ 2408.1–95 (ИСО 625–75). – [Действующий от 1997–03–14]. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 27 с. – (Государственный стандарт Украины).

57. Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности: ГОСТ 11022–95 (ИСО 1171–81). – [Действующий от 1997–03–14]. – К.: Госстандарт Украины, 1997. – 8 с. – (Государственный стандарт Украины).

58. Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп мацералов: ГОСТ 9414.3–93

39. Ali Volkan Akkaya. Proximate analysis based multiple regression models for higher heating value estimation of low rank coals. / AkkayaAli Volkan //Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 138. – №8. – P. 236–242.

40. Urkan M.K. Correlation for heating value of Turkish coals / M.K. Urkan, M. Arikol // Fuel. – 1989. – Vol. 68. – №2. – P. 527–530.

41. Мирошниченко Д.В. Элементный состав каменных углей и антрацитов как основа моделирования их свойств / Д.В. Мирошниченко, М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2003. – № 4. – С. 3–7.

42. Еремин И.В. Петрография и физические свойства углей / И.В. Еремин, В.В. Лебедев, Д.А. Цикарев. – М: Недра, 1980 г. – 263 с.

43. Еремин И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В. Еремин, А.С. Арцер, Т.М. Броновец. – Кемерово: Притомское, 2001 г. – 399 с.

44. Угли бурые, каменные и антрациты. Разделение на стадии метаморфизма и классы по показателю отражения витринита: ГОСТ 21489-76. – [Действующий от 1977–01–01]. – М.: Государственный Комитет СССР по стандартам, 1981. – 4 с. – (Государственный стандарт Союза ССР).

45. Гагарин С.Г. Расчет теплоты сгорания мацералов и петрографически неоднородных углей / Сергей Гаврилович Гагарин // Кокс и химия. – 2000. – №7. – С. 3–5.

46. Stopes M.C. On the petrology of banded bituminous coal / M.C. Stopes // Fuel. – 1935. – Vol. 14. – №8. – P. 249–50.

47. Линев Б.И. Теоретическое обоснование и разработка рациональных технологий обогащения угольных топлив на основе энергетического подхода. Автореферат. / Борис Иванович Линев. – М.: Из-во МГГУ, 2003. – 48 с.

48. Гладун Т. Г. Расчет теплоты сгорания каменных углей России / Т.Г. Гладун, С.Г. Гагарин // ХТТ. – 2001. – № 1. – С. 18–26.

49. Улановский М.Л. К расчету теплоты сгорания твердого топлива / М.Л. Улановский, С.Д. Меньшикова, Д.В. Мирошниченко // Угলেখимический журнал. – 2001. – № 5 - 6. – С. 12–15.

$$C_{ap} = C^{daf} \left(\frac{340}{100 - C^{daf}} \right) / 100. \quad (1.23)$$

1.4 Максимальна вологоємність

В роботі [43] наведено аналіз взаємозв'язку між показниками максимальної вологоємності та відбиття вітриніту.

В межах значень $R_0=0,5-1,15$ % зміна максимальної вологоємності описується наступним рівнянням:

$$W_{\max} = \exp(9,069 - 14,796 \cdot R_0 + 6,348 \cdot R_0^2). \quad (1.24)$$

Коефіцієнт кореляції становить 0,99, а середньоквадратичне відхилення складає 0,23 %.

В межах значень $R_0=1,15-2,90$ % максимальна вологоємність лінійно збільшується зі зростанням стадії метаморфізму за рівнянням (1.25):

$$W_{\max} = 2,04 \cdot R_0 - 0,8. \quad (1.25)$$

Авторами роботи [43] доведено, що вплив суми фюзенізованих компонентів (ΣOK) в інтервалі від 2 до 40 % та зольності (A^d) в інтервалі від 5 до 15 % на величину максимальної вологоємності вугілля є незначним.

У роботі [50] визначали показник максимальної вологоємності у різних класах крупності вугілля (табл. 1.11).

Наведені в таблиці 1.11 результати дослідження свідчать про зниження максимальної вологоємності зі збільшенням крупності вугілля.

В табл. 1.12 наведено середньоквадратичне відхилення фактичних значень величин максимальної вологоємності від розрахованих за рівняннями (1.24) та (1.25).

Таблиця 1.11 – Залежність максимальної вологоємності від гранулометричного складу вугілля

Клас крупності, мм	Максимальна вологоємність W_{\max} , %
≤ 3	13,4
3–7	11,2
7–15	9,8
>15	9,9

Таблиця 1.12 – Середньоквадратичні відхилення фактичних від розрахункових значень максимальної вологоємності вугілля

Рівняння	Середньоквадратичне відхилення, σ , %
(1.24)	0,7
(1.25)	0,8

Аналізуючи дані, наведені в табл. 1.12, можна зробити висновок, що значення середньоквадратичних відхилень фактичних величин від розрахункових склали 0,7 та 0,8 %, тобто не вкладаються в допустиму точність прогнозу максимальної вологоємності (0,5 %) згідно [51].

29. Улановский М.Л. О связи теплоты сгорания с элементарным составом угля / М.Л. Улановский, В.Г. Шешнев, Э.Б. Грабовская, Т.С. Литвиненко, П.В. Карножицкий // Химия твердого топлива. – 1989. – № 6. – С. 62–67.

30. Справочник коксохимика / Под ред. А. К. Шелкова. Т. I. Сырьевая база и подготовка углей к коксованию. – М.: Металлургия, 1964. – 490 с.

31. Аронов С.Г. Химия твердых горючих ископаемых / С.Г. Аронов, Л.Л. Нестеренко. – Харьков: Издательство Харьковского Университета, 1960. – 372 с.

32. Тайц Е.М. Методы анализа и испытания углей / Е.М. Тайц, И.А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.

33. Крым В.С. Химия твердого топлива / Вениамин Скиевич Крым, изд. 2, ГОНТИ Украины, 1936 г. – 298 с.

34. Нестеренко Л.Л. Основы химии и физики горючих ископаемых / Л.Л. Нестеренко, Ю.В. Бирюков, В.А. Лебедев. – К.:Вища школа, 1987. – 359с.

35. Matin S.S. Estimation of coal gross calorific value based on various analyses by random forest method / S.S. Matin, S. Chehreh Chelganistract // Fuel. – 2016. Vol. 177. №1. P. 274–278.

36. Lijun Xu. Comparative study of regression modeling methods for online coal calorific value prediction from flame radiation features / Xu Lijun, Yanting Cheng, Rui Yin, Qi Zhang // Fuel. – 2015. – Vol. 142. – №15. – P. 164–172.

37. Shagufta U. Patel. Estimation of gross calorificvalue of coals using artificial neural networks/ U. Patel Shagufta, B. Jeevan Kumar, Yogesh P. Badhe, B.K. Sharma, Sujan Saha, Subhasish Biswas, Asim Chaudhury, Sanjeev S. Tambe, Bhaskar D. Kulkarni // Fuel. 2007. – Vol. 86. – №3. – P. 334–344.

38. Feng Qihong. Proximate analysis based prediction of gross calorific value of coals: A comparison of support vector machine, alternating conditional expectation and artificial neural network / Qihong Feng, Jiyuan Zhang, Xianmin Zhang, Shengming Wen // Fuel Processing Technology. – 2015. – Vol. 129.–№5. P.120–129.

ГОСТ 27313–95 (ИСО 1170-77). – [Действующий от 1997–01–01]. – К.: Госстандарт Украины, 1997. – 23 с. – (Межгосударственный стандарт).

21. Двужильная Н.М. Теплота сгорания влажного беззольного угля (к вопросу установления класса донецких углей по международной классификации). Исследование и классификация углей / Н.М. Двужильная, П.А. Егоркин // Сборник ДонУГИ №25. – М.:Госгортехиздат –1962. – С.10–16.

22. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива / Михаил Владимирович Гофтман. – М: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1963. – 597 с.

23. Улановский М.Л. Теплота сгорания углей: основные закономерности изменения и новые способы расчета / М.Л. Улановский // Кокс и химия. – 2010. – № 9. – С. 5–12.

24. Топливо твердое. Метод определения выхода летучих веществ: ГОСТ 6382–91 (ИСО 562–81). – [Действующий от 1993–01–01]. – М.: Комитет стандартизации и метрологии СССР, 1993. – 10 с. – (Межгосударственный стандарт).

25. Справочник по качеству каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. – М.:Недра.1972. – 168 с.

26. Головка М.Б. Влияние элементного и петрографического составов углей и шихт на выход основных продуктов коксования // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Харьков. 2013 г. –155 с.

27. Majumder A.K., Development of a new proximate analysis based correlation to predict calorificvalue of coal. / A.K. Majumder, Rachana Jain, P. Barnwal, P. Banerjee // Fuel. 2008. – V.87. – P. 3077–3081.

28. Десна Н.А. Обоснование и развитие научно-технических основ использования окисленного угля в процессе коксования / Н.А. Десна // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Харьков. 2014 г. – 156 с.

Висновки за розділом 1

1. Величина найвищої теплоти згорання на сухий та вологий беззольний стан є класифікаційним показником, що дозволяє спільно з показниками відбиття вітриніту та виходу летких речовин встановлювати належність вугілля до бурого або кам'яного виду та антрациту.

2. Показник найвищої теплоти згорання на вологий беззольний стан розраховується на базі показників найвищої теплоти згорання на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності вугілля і використовується при розмитненні імпортного вугілля.

3. Устаткування щодо визначення показників найвищої теплоти згорання на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності вугілля відсутнє у лабораторіях коксохімічних підприємств України, що потребує розробки залежностей між цими показниками та властивостями вугілля, які визначаються на постійній основі у існуючій схемі контролю вугілля, що надходить на підприємства.

4. Встановлено, що відомі залежності найвищої теплоти згорання на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності від складу і технологічних властивостей вугілля, які розроблені для вугілля окремих басейнів, не дають можливості адекватного розрахунку цих показників для загальної виборки вугілля різних басейнів.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Стандартизовані методи вивчення складу та властивостей вугілля

Для вивчення складу та властивостей вугілля використовували такі стандартизовані методи:

- ДСТУ ISO 1928:2006 «Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння» [10];
- ДСТУ 3472:2015 «Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація» [19];
- ДСТУ 3528–97 (ИСО 334–92) «Паливо тверде мінеральне. Визначення загальної сірки. Метод Ешка» [52];
- ДСТУ 4083–2002 «Вугілля кам'яне та антрацит для пиловидного спалювання на теплових електростанціях. Технічні умови» [53];
- ДСТУ 4096–2002 «Вугілля буре, кам'яне, антрацит, горючі сланці та вугільні брикети. Методи відбору та підготовки проб до лабораторних випробовувань» [54];
- ИСО 562–81 «Топливо твердое минеральное. Методы определения выхода летучих веществ» [24];
- ИСО 589–81 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги» [55];
- ИСО 625–96 «Топливо твердое. Метод определения углерода и водорода» [56];
- ИСО 1018–75 «Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения максимальной влагоемкости» [51];

11. Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuels by Bomb Calorimeter : ASTM D 240–217. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017, www.astm.org – 10p.

12. Standard Test Method for Gross Calorific and Ash Value of Waste Materials: ASTM D 5468–07. – ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007, www.astm.org. – 8 p.

13. Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke: ASTM D 5865–07. –Copyright © ASTM International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA 19428-2959, United States. – 11p.

14. Methods for analysis and testing of coal and coke. Determination of gross calorific value: BS 1016. –[Действующий от 1992–08–15]. 1992. – 20 p.

15. Уголь и кокс. Метод определения теплотворной способности: JISM 8812. – [Действующий от 1993–07–01]. 1993. – 28 с.

16. Угли каменные и антрациты (угли среднего и высокого рангов). Кодификация: ГОСТ 30313–95. – [Действующий от 1997–01–01]. – Минск: Межгосударственный Совет по Стандартизации, Метрологии и Сертификации, 1997 г. – С. 12.

17. Угли каменные и антрациты окисленные Кузнецкого и Горловского бассейнов. Классификация: ГОСТ Р 50904–96. – [Действующий от 1997–07–01]. – М.: Госстандарт России, 1996. – 112 с. – (Государственный стандарт Российской Федерации).

18. Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам: ГОСТ 25543–13. – [Действующий от 2015–01–01]. – М.: Стандартиформ, 2014. – 19 с. – (Межгосударственный стандарт).

19. Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация: ДСТУ 3472:2015. – [Чинний від 2015–01–01]. – К.: ДП «УкрНДНЦ», 2015. – 3 с. – (Национальный стандарт Украины).

20. Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива:

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Стадников Г.Л. Анализ и исследование углей. / Г.Л. Стадников. – М.: Издательство АН СССР, 1936. – 215 с.
2. Авдеева А.А. Контроль топлива на электростанциях. / А.А. Авдеева, Б.С. Белосельский, М.Н. Краснов. М.: Энергия, 1973. – 384 с.
3. Зикеев Т.А. Анализ энергетического топлива. / Т.А. Зикеев, А.И. Корелин. – М.: Госэнергоиздательство, 1948. – 328 с.
4. Белосельский Б.С. Энергетическое топливо. / Б.С. Белосельский, В.К. Соляков. – М.: Из-во МЭИ, 2005. – 348 с.
5. Белосельский Б.С. Технология топлива и энергетических масел. / Б.С. Белосельский. – М.: Из-во МЭИ, 2005. – 348 с.
6. Августевич И.В. Стандартные методы испытания углей. Классификации углей. / И.В. Августевич, Т.М. Броновец, Г.С. Головин, Е.И. Сидорук, Л.В. Шуляковская. – М.: НТК «Трек», 2008. – 368 с.
7. Справочник коксохимика. Т.І. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [под общ. ред. Л.Н.Борисова, Ю.Г.Шаповала]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2010. – 536 с.
8. Русьянова Н.Д. Углехимия. / Наталья Дмитриевна Русьянова. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
9. Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания: ГОСТ 147–95. – [Действующий от 1997–01–01]. – М: Издательство стандартов, 1996. – 46 с. – (Межгосударственный стандарт).
10. Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згорання методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згорання: ДСТУ ISO 1928:2006 (ISO 1928:1995, IDT). – [Действующий от 2008–07–01]. – К.: Держстандарт України, 2008. – 46 с. – (Національний стандарт України).

– ИСО 1170–77 «Топливо твердое минеральное. Обозначение показателей качества и формулы пересчета результатов анализа для различных состояний топлива» [20];

– ИСО 1171–81 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности» [57];

– ИСО 7404–3–84 «Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 3. Метод определения групп мацералов» [58];

– ИСО 7404–5–85 «Угли бурые, каменные, антрациты, твердые рассеянные органические вещества и углеродистые материалы. Метод определения показателей отражения» [59];

– ГОСТ 17070–2014 «Угли. Термины и определения» [60];

– ГОСТ 25543–2013 «Угли бурые, каменные и антрацит. Классификация по генетическим и технологическим параметрам» [18];

– СОУ-Н МПП 77.080–011:2004 «Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий состава материалов черной металлургии» [61].

2.1.1 Метод визначення найвищої теплоти згорання на сухий беззольний стан

Для визначення теплоти згорання твердого палива в Україні використовують ДСТУ ISO 1928:2006 «Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згорання методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згорання» [10].

Сутність методу полягає у повному спалюванні наважки випробуваного палива³ у калориметричній бомбі під тиском кисню (за постійному об'єму) в ізотермічному режимі та виміру приросту температури води у калориметричному посуді, а також у визначенні поправок на теплоту, що виділяється при спалюванні витратних матеріалів та теплоту утворення та розчинення у воді сірчаної та азотної кислот в умовах випробування.

³ Аналітична проба, просіяна через лабораторне сито з отворами 212 мкм, масою 1 (±0,1 мг) г

На рис. 2.1 наведена принципова схема калориметричного устаткування для визначення теплоти згоряння твердого палива.

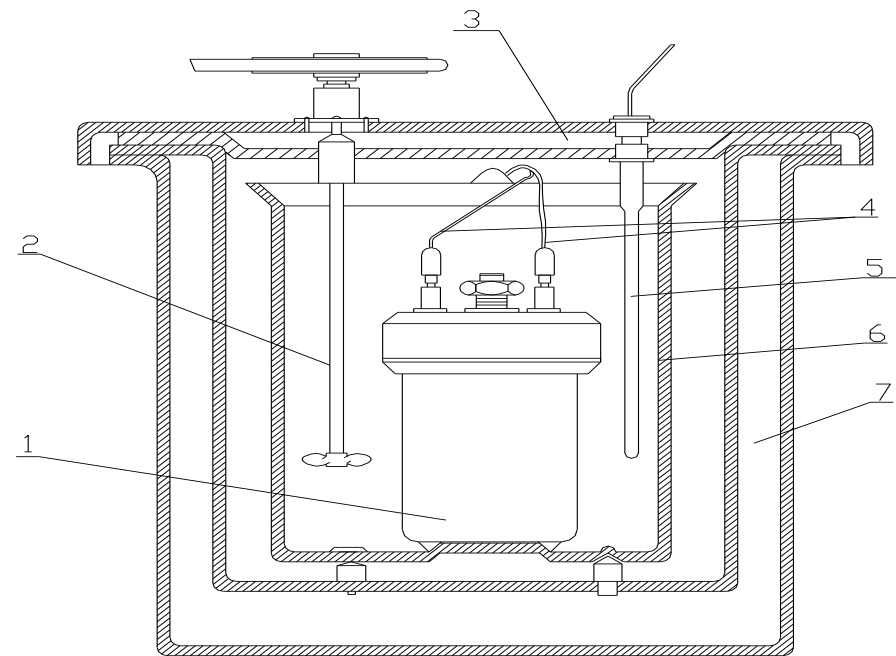


Рис. 2.1 Принципова схема калориметричного устаткування

1 – калориметрична бомба; 2 – мішалка; 3 – кришка термостату; 4 – система запалювання наважки; 5 – термометр або прилад, що його замінює;
6 – калориметричний посуд; 7 – термостат.

Калориметрична бомба (рис. 2.2) являє собою циліндричну склянку з кришкою, що загвинчується, виготовлену з кислототривкої нержавіючої сталі місткістю 250–350 см³, що витримує тиск 10,8 МПа. В кришку бомби вмонтовані клапани для впуску та випуску кисню, а також електроди для підведення струму до запального дроту, один електрод є водночас газопровідною трубкою, а другий – тримачем чаші з наважкою.

Процедура визначення найвищої теплоти згоряння складається з двох окремих експериментів: калібрування з використанням еталона (бензойної кислоти) та безпосередньо виконання експерименту (спалювання наважки проби палива).

згоряння на сухий беззольний стан, так і від максимальної вологості вугілля різного ступеня метаморфізму та петрографічної однорідності.

7. Розроблена, затверджена і внесена до Реєстру методик ДП «УХІН» «Методика визначення максимальної вологості вугілля» та проведено валідацію Методики визначення максимальної вологості вугілля.

8. Розроблені, затверджені УНПА «УКРКОКС» та передані коксохімічним підприємствам України науково-обґрунтовані «Методичні рекомендації з розрахунку найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан (Q_s^{af})».

ВИСНОВКИ

1. На підставі розширення наукових уявлень щодо взаємозв'язку показників складу, будови і властивостей вугілля різного ступеня метаморфізму та петрографічної однорідності вирішено важливе науково-технічне завдання, яке характеризується науковою новизною і має практичну цінність, а саме – розроблено науково-обґрунтовані рекомендації щодо розрахунку найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий та сухий беззольний стани та максимальної вологоємності.

2. Вперше розроблено універсальну статистичну залежність прогнозу найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності на базі петрографічних характеристик вугілля різних басейнів.

3. Вперше на підставі виконаних досліджень петрографічно однорідного рівнометаморфізованого вугілля України та США виявлено, що величина найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан визначається головним чином ступенем метаморфізму вугілля і значно меншою мірою ступенем його відновлення.

4. Встановлено кількісний взаємозв'язок між максимальною вологоємністю вугілля та об'ємом пор за водою. Збільшення загальної пористості вугілля на $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ призводить до збільшення величини максимальної вологоємності на 1,2 % абс.

5. Доведено, що можливо визначати максимальну вологоємність вугілля різних басейнів з зольністю від 3,7 до 35,3 % та з показниками хімічного складу золи, що характеризується основно-кислотним відношенням I_0 від 0,198 до 1,832 од. Варіювання ступеня окиснення (d_0) вугілля у діапазоні від 9,3 до 29,4 % суттєво впливає на величину його максимальної вологоємності. При збільшенні показника ступеня окиснення (d_0) на 10 % величина максимальної вологоємності вугілля збільшується на 0,26 %.

6. Вперше встановлені окремі кількісні залежності найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан як від показників найвищої теплоти

Бензойна кислота – речовина, рекомендована для градування калориметра шляхом спалювання її у вигляді брикету для подальшого розрахунку енергетичного еквівалента калориметра.



Рис. 2.2 Калориметрична бомба для визначення теплоти згоряння палива

При спалюванні високозольного палива з метою забезпечення повноти спалювання використовують допоміжні речовини (*n*-додекан або парафінову олію для калориметрії) з відомими теплотами згоряння.

При змінах значень температури у калориметричному устаткуванні визначають початковий, головний та кінцевий періоди виконання експерименту.

Початковий період починається після досягнення стійкого стану системи, в якому зміна температури у калориметричному устаткуванні стає постійною.

За встановленням вихідної температури у системі починається головний період, що супроводжується підпалом наважки проби палива та його згорянням.

Кінцевий період починається, коли відбувається вирівнювання температури після спалювання наважки палива до постійної у системі.

При визначенні найвищої теплоти згоряння необхідно враховувати поправки на теплоутворення сірчаної та азотної кислот.

Найвищу теплоту згоряння палива за постійним об'ємом розраховують за наступним рівнянням:

$$q_{v,gr} = \frac{\varepsilon_{(n)} \cdot \theta - Q_{fuse} - Q_{ign} - Q_N - m_2 \cdot q_{v,2}}{m_1} - \frac{Q_s}{m_1}, \quad (2.1)$$

де $q_{v,gr}$ – найвища теплота згоряння палива за постійним об'ємом, Дж/г;

$\varepsilon_{(n)}$ – ефективна теплоємність калориметра, Дж/°С;

Q_{fuse} – поправка на теплоту згоряння бавовняної нитки, Дж;

Q_{ign} – поправка на теплоту згоряння дротяного нагрівача, Дж;

Q_N – поправка на теплоту утворення азотної кислоти, Дж;

Q_s – поправка на теплоту утворення сірчаної кислоти у бомбі з діоксиду сірки, Дж;

θ – приріст температури, °С;

m_1 – маса проби палива, г.;

m_2 – маса допоміжного матеріалу, г.;

$q_{v,2}$ – найвища теплота згоряння допоміжних матеріалів, Дж/г.

Висновки за розділом 5

1. Вперше встановлені окремі кількісні залежності найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан як від показників найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан, так і від максимальної вологості вугілля різного ступеня метаморфізму та петрографічного складу.

2. Розроблені, затверджені УНПА «УКРКОКС» та передані коксохімічним підприємствам України науково-обґрунтовані «Методичні рекомендації з розрахунку найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан (Q_s^{af})». Ці Методичні рекомендації можуть використовуватися коксохімічними підприємствами України у своїй зовнішньоекономічній діяльності при здійсненні імпорту коксівного вугілля до України, а також для контролю цього показника безпосередньо на підприємстві.

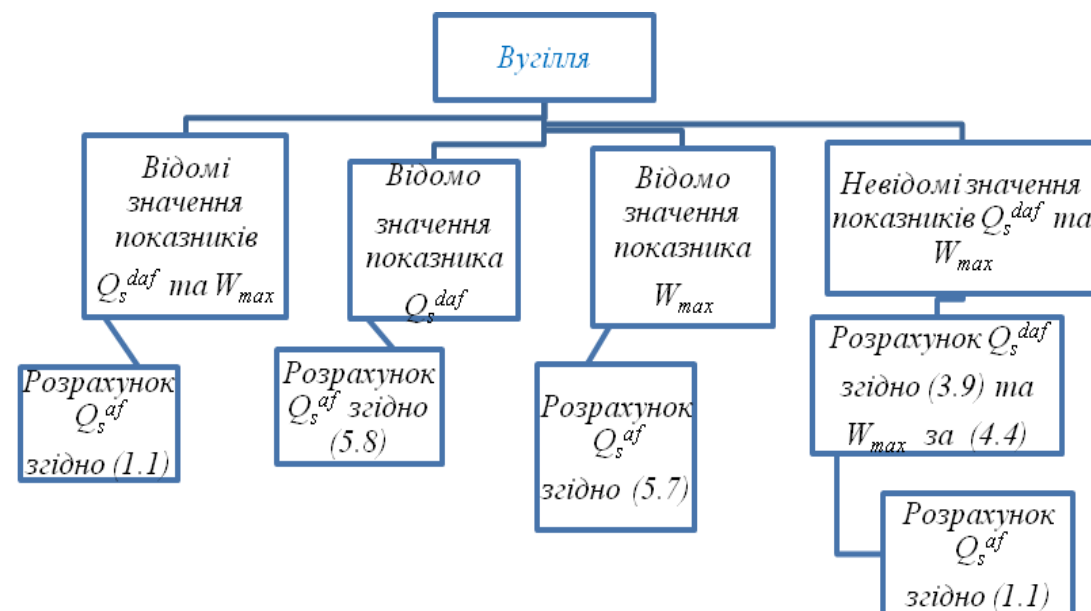


Рисунок 5.3 – Блок-схема розрахунку Q_s^{af}

Математичні рівняння, які наведені в блок-схемі на рис. 5.3, скомпоновані разом у табл. 5.6.

Таблиця 5.6 – Математичні рівняння наведені у блок-схемі розрахунку Q_s^{af}

Номер рівняння	Вид рівняння
(1.1)	$Q_s^{af} = Q_s^{daf} (100 - W_{max}^{daf}) / 100$
(3.9)	$Q_s^{daf} = 0,328 \cdot V_H + 0,351 \cdot V_{III} + 0,361 \cdot V_{III} + 0,361 \cdot V_{IV} + 0,369 \cdot V_{IV} + 0,316 \cdot L + 0,355 \cdot \sum OK$
(4.4)	$W_{max} = 7,114 \cdot (R_0)^2 - 18,643 \cdot R_0 + 13,987$
(5.7)	$Q_s^{af} = -0,938 \cdot W_{max} + 37,10$
(5.8)	$Q_s^{af} = 1,459 \cdot Q_s^{daf} + 17,36$

Найвищу теплоту згоряння палива за постійним об'ємом на сухий стан розраховують за наступним рівнянням:

$$q_{v.gr.d} = q_{v.gr} \cdot \frac{100}{100 - W^a} \quad (2.2)$$

Найвищу теплоту згоряння палива на сухий беззольний стан палива розраховують за наступним рівнянням:

$$q_{v.gr,daf} = \frac{q_{v.gr}}{100 - (W^a + A^a)} \quad (2.3)$$

де $q_{v.gr}$ – найвища теплота згоряння палива за постійним об'ємом, МДж/кг.

Найвища теплота згоряння на сухий беззольний стан ($q_{v.gr,daf}$) згідно [10] позначається Q_s^{daf} .

Результати двох визначень, виконаних протягом короткого проміжку часу, в одній лабораторії, одним і тим же виконавцем, з використанням однієї і тієї ж апаратури, на представницьких наважках, відібраних від однієї і тієї ж аналітичної проби твердого палива, не повинні відрізнятися один від одного більш ніж на 0,12 МДж/кг [10].

Середньоарифметичне значення результатів двох паралельних визначень, виконаних в двох різних лабораторіях, на представницьких порціях, відібраних від однієї й тієї ж проби на останній стадії її приготування не повинні відрізнятися більш ніж на 0,30 МДж/кг.

Якщо розбіжність між результатами двох визначень перевищує допустимі значення, виконують третє визначення і за результат приймають середнє арифметичне двох найбільш близьких результатів в межах допустимих розбіжностей.

2.1.2 Визначення максимальної вологості вугілля

Сутність методу визначення максимальної вологості вугілля [51] полягає в насиченні проби вугілля водою, видаленні поверхневої вологи, доведенні у стан рівноваги з атмосферою, кондиціонуванні при відносній вологості 96 % за температурою 30 °С та висушуванні до постійної маси за температурою 105–110 °С. Визначення відбувається за атмосферним тиском.

Максимальну вологості вугілля розраховують як масову частку вологи в кондиційованому вугіллі.

На рис. 2.3 наведена схема термостату щодо визначення максимальної вологості вугілля за атмосферним тиском.

Термостат являє собою двостінний посуд з кришкою на дні якого залита суспензія (сульфат калію). Контроль температури здійснюється за допомогою термометра. Кондиціювання виконується протягом 6 годин наступним чином.

У конічну колбу поміщають близько 20 г проби, подрібненої до проходження крізь сито 0,2 мм і додають близько 100 см³ дистильованої води, струшують кілька разів та фільтрують за допомогою вакуум-насоса через фільтрувальний папір.

Промивають відфільтроване вугілля двома або трьома порціями дистильованої води об’ємом 25 см³. Щоб уникнути підсушування проби після видалення основної маси води воронку накривають вологою тканиною. Знімають вугілля з фільтру та розподіляють його між двома шарами фільтрувального паперу, кожен шар складається з восьми листів.

Товщина шару не повинна бути більше 4 мм. На верхній шар фільтрувального паперу поміщають гирю масою 10 кг, видаляючи таким чином значну частину води з поверхні вугілля. Після 10 хвилин прибирають гирю та ретельно перемішують вугілля шпателем.

Продовження таблиці 5.5

1	2	3	4	5	6	7	8
Дальнє зарубіжжя							
Г	34,97	34,80	35,22	35,10	0,17	0,25	0,13
Г	34,08	35,03	34,13	34,09	0,05	0,05	0,01
Ж	35,08	35,06	35,04	35,23	0,02	0,04	0,15
Ж	34,86	34,83	34,94	34,71	0,03	0,08	0,15
К	35,48	35,57	36,02	35,25	0,09	0,54	0,23
К	35,77	35,57	35,28	35,86	0,20	0,49	0,09
ПС	35,92	36,01	35,51	35,98	0,09	0,41	0,06
σ, МДж/кг					0,19	0,25	0,16

$\Delta_1=|Q_s^{af}_{факт.}-Q_s^{af}_{роз.1}|$; $\Delta_2=|Q_s^{af}_{факт.}-Q_s^{af}_{роз.2}|$; $\Delta_3=|Q_s^{af}_{факт.}-Q_s^{af}_{роз.3}|$.

Аналізуючи дані, наведені у табл. 5.5, можна зробити висновок, що середні значення відхилень розрахункових від фактичних величин ($\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$) не перевищують 0,25 МДж/кг, тобто укладаються в допустиму точність прогнозу величини найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан (0,30 МДж/кг).

На підставі виконаних досліджень розроблені, затверджені УНПА «УКРКОКС» та передані коксохімічним підприємствам України науково-обґрунтовані «Методичні рекомендації з розрахунку найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан (Q_s^{af})» (Додаток).

Блок-схема розрахунку найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан згідно розробленим Методичним рекомендаціям щодо розрахунку найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан наведена нижче (рис. 5.3).

2. Відомо значення показника Q_s^{daf} , однак невідома величина W_{max} . Величину $Q_s^{af}_{роз.1}$ розраховували згідно рівнянням (5.8).

3. Відомо значення W_{max} , однак невідома величина Q_s^{daf} . Величину $Q_s^{af}_{роз.2}$ розраховували згідно рівнянням (5.7).

4. Відсутні дані щодо значень Q_s^{daf} та W_{max} . Величину Q_s^{daf} розраховували за рівнянням (3.9), а величину W_{max} за рівняння (4.4), далі величину $Q_s^{af}_{роз.3}$ розраховували згідно рівняння (1.1).

В табл. 5.5 наведені розрахункові значення найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан за наведеними математичними залежностями.

Таблиця 5.5 – Порівняльний аналіз прогнозу найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан

Марка	Теплота згоряння на вологий беззольний стан, Q_s^{af} , МДж/кг				Розбіжність ¹ , МДж/кг		
	$Q_s^{af}_{факт.}$	$Q_s^{af}_{роз.1}$	$Q_s^{af}_{роз.2}$	$Q_s^{af}_{роз.3}$	Δ_1	Δ_2	Δ_3
1	2	3	4	5	6	7	8
Україна							
Г	33,50	33,78	33,25	33,78	0,28	0,25	0,28
Г	32,24	31,98	31,88	32,37	0,26	0,36	0,13
Ж	35,13	34,93	35,32	35,42	0,20	0,19	0,29
Ж	34,85	34,80	34,94	34,73	0,05	0,09	0,12
К	34,55	34,52	34,66	34,83	0,03	0,11	0,28
К	34,62	34,39	35,04	34,89	0,23	0,42	0,27
Ближнє зарубіжжя							
Г	32,22	32,39	32,32	32,32	0,17	0,10	0,10
Г	32,60	33,00	32,32	32,72	0,40	0,28	0,12
Ж	34,40	34,81	34,38	34,15	0,41	0,02	0,25
Ж	34,89	34,45	34,94	35,11	0,44	0,05	0,22
КП	34,24	35,48	34,57	34,10	0,24	0,33	0,14
К	34,15	34,11	33,97	34,30	0,04	0,18	0,15
К9	35,75	35,26	35,00	35,71	0,49	0,75	0,04

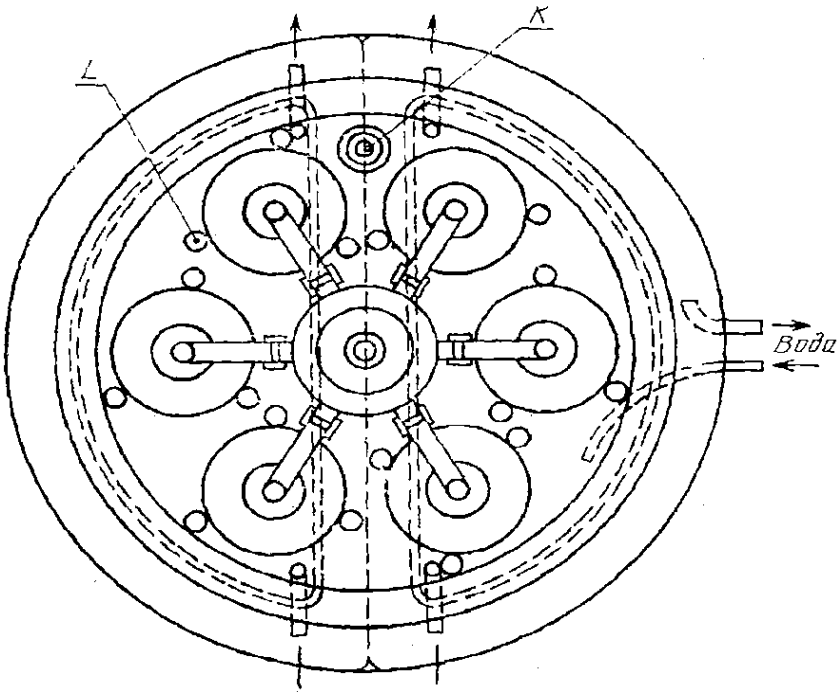
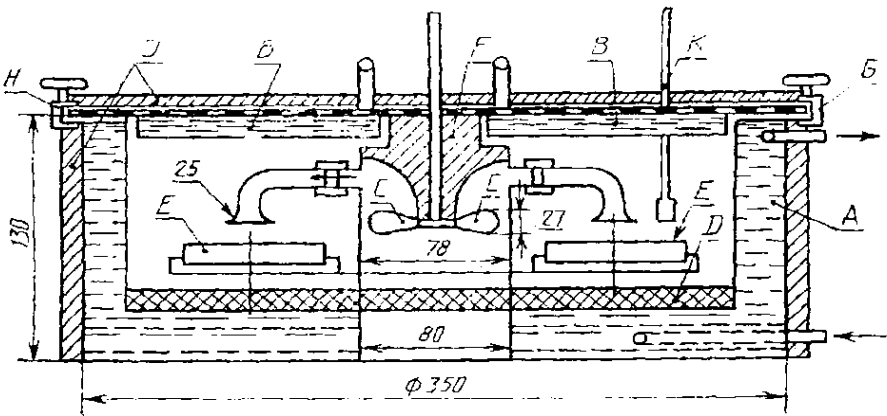


Рис. 2.3 Схема термостата для визначення максимальної вологості вугілля за атмосферним тиском

А – двохстінний посуд; В – двохстінна кришка з двох частин; С – гвинт, нахил 15°; Д – суспензія сульфату калію; Е – чашки; F – жорстка мідна втулка; Н – гумова прокладка; І – піниста гума; К – термометр; L – фіксуючий гвинт.

Зважують порожню чашку з кришкою та поміщають в неї рівномірним шаром близько 2 г підготовленої проби.

Наповнюють термостат для кондиціонування суспензією з сульфату калію. Під’єднують його до насоса та циркулюють воду з такою швидкістю, щоб зберегти температуру в термостаті в межах (30±0,1) °С.

Встановлюють чашки без кришок у термостат та залишають їх на протязі 6 годин. Після закінчення зазначеного часу, відкривають кришку термостата, закривають чашки кришками, ставлячи їх на металевий лист та переносять до ваг для зважування. Масову частку води кондиціонованої проби визначають згідно ГОСТ 11014 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги» [66].

Вологоємність аналізованої проби вугілля W_{max} , у відсотках, обчислюють за наступним рівнянням:

$$W_{max} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \cdot 100$$

(2.4)

де m_1 – маса порожньої чашки з кришкою, г;

m_2 – маса вугілля, чашки і кришки після кондиціонування, г;

m_3 – маса сухого вугілля, чашки і кришки, г.

Розрахунок результатів вимірювань максимальної вологоємності роблять до другого десяткового знака та округлюють до першого десяткового знака.

Результати паралельних визначень, виконаних в різний час, в одній лабораторії, одним лаборантом, на одній і тій же апаратурі, на представницьких наважках, взятих від однієї і тієї ж аналітичної проби не повинні перевищувати значення 0,5 % абс.

Середні значення результатів паралельних визначень, виконаних в двох різних лабораторіях, на представницьких наважках, взятих від однієї і тієї ж аналітичної проби, не повинні перевищувати значення 1,2 % абс.

Продовження таблиці 5.4

Ближнє зарубіжжя														Дальнє зарубіжжя													
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	Г	0,9	8,9	0,94	62	1	36	1	37	0	25	75	0	0
Г	2,2	8,6	0,70	70	0	27	3	27	20	79	1	0	0	Г	1,0	9,2	0,90	79	1	19	1	20	2	55	39	2	2
Г	2,3	8,0	0,67	75	0	23	2	23	41	56	3	0	0	Ж	1,0	7,5	0,92	76	0	22	2	22	0	40	60	0	0
Ж	1,1	7,2	1,18	55	1	44	0	45	0	2	62	31	5	Ж	1,2	9,6	1,03	87	1	8	9	8	7	92	1	0	0
Ж	1,1	5,9	0,98	85	0	11	4	11	0	11	89	0	0	К	0,7	9,5	1,32	60	1	39	0	40	1	11	70	19	19
КП	1,0	8,9	1,11	42	3	54	1	56	0	0	88	12	0	К	0,8	6,7	1,29	53	2	42	3	44	0	33	49	18	18
К	0,9	9,2	1,14	48	2	50	0	52	0	2	75	23	0	ПС	0,4	5,3	1,42	79	0	21	0	21	0	1	5	31	63
К9	0,4	10,5	1,56	88	1	11	0	12	0	0	1	5	94														

Таблиця 5.4 – Технологічні властивості та петрографічна характеристика досліджених проб українського та імпортного вугілля

Марка	Технічний аналіз, %		Середній показник відбиття вітриніту, %	Петрографічний склад, %							Рефлектограма вітриніту, %				
				R_0	V_t	S_v	I	L	ΣOK	$<0,64$	0,65-0,89	0,90-1,19	1,20-1,39	$>1,40$	
	W^a	A^d	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14		
Україна															
Г	1,8	7,4	0,75	65	0	25	10	25	31	58	7	3	1		
Г	2,2	4,1	0,63	87	0	10	3	10	43	57	0	0	0		
Ж	0,7	4,8	0,98	80	0	17	3	17	0	13	87	0	0		
Ж	1,2	8,4	0,92	84	0	12	4	12	3	45	51	1	3		
К	1,5	8,5	1,12	88	0	10	2	10	0	3	82	11	4		
К	1,0	7,8	1,15	90	0	8	2	8	0	0	72	28	0		

2.2 Вдосконалення методики визначення максимальної вологоємності вугілля

Виходячи з багаторічної практики визначення максимальної вологоємності вугілля згідно ISO 1018–75 «Вугілля буре, кам’яне та антрацит. Метод визначення максимальної вологоємності» [51] було запропоновано внести у методику ряд змін, спрямованих на зниження тривалості виконання експерименту, спрощення конструкції використаного обладнання та підвищення точності визначення величини максимальної вологоємності вугілля.

Зокрема, були внесені наступні зміни.

– у конструкцію повітряного термостату введено елемент електронагріву, який застосовується для нагріву пари суспензії суміші сульфату калію та води що дозволило ліквідувати подачу циркуляційної води за рахунок спрощення конструкції термостату. Це сприяло більш точній витримці заданої температури на рівні (30,0±0,1) °С.

– встановлено мікропроцесорний блок регулювання температури термостатуючого комплексу, для більш точного контролю, регулювання та підтримки заданої температури робочої зони у повітряному термостаті і виходу на режим.

Проведено перевірку визначення адсорбованої вологи у кондиціонованому вугіллі.

Визначення адсорбованої вологи в кондиціонованому вугіллі пропонується виконувати згідно ISO 589–81 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги» [55], внаслідок того, що даний метод є арбітражним, на відміну від використовуваного раніше пришвидшеного методу визначення вологи згідно ГОСТ 11014–81 «Угли бурые, каменные, антрацит и горючие сланцы. Ускоренный метод определения влаги» [62].

У табл. 2.1 наведені результати визначення адсорбованої вологи у кондиціонованому вугіллі різного ступеня метаморфізму згідно ГОСТ 11014–81 [62] та ISO 589–81 [55].

Таблиця 2.1 – Значення адсорбованої вологи вугілля, визначеної різними методиками

№ з/п	Марка	Адсорбована волога у кондиційованому вугіллі, W_{max} , %		Розбіжність, Δ W_{max} , %
		Згідно ГОСТ 11014– 81 [62]	Згідно ISO 589–81[55]	
1	Г	4,7	5,0	0,3
2	Г	5,6	5,9	0,3
3	Г	4,7	5,1	0,4
4	Г	8,5	8,7	0,2
5	ГЖ	5,3	5,6	0,3
6	ГЖП	3,6	4,0	0,4
7	ГЖП	2,3	2,6	0,3
8	ГЖ	2,3	2,6	0,3
9	ГЖ	3,4	3,9	0,5
10	ГЖ	2,4	2,7	0,3
11	ГЖП+Ж	3,3	3,7	0,4
12	ГЖ+Ж	1,8	2,1	0,3
13	Ж	2,2	2,3	0,1
14	Ж	2,0	2,4	0,4
15	Ж	1,4	1,9	0,5
16	Ж	1,7	2,0	0,3
17	КП	3,3	3,7	0,4
18	КП+КС	2,2	2,4	0,2
19	К	1,7	1,9	0,2
20	ПС	1,4	1,7	0,3

відхилення розрахункових від фактичних значень не перевищує допустиму похибку визначення (0,3 МДж/кг).

Таблиця 5.3 – Математичні рівняння та статистична оцінка взаємозв’язку між Q_s^{af} та показниками Q_s^{daf} та W_{max} для вугілля загальної вибірки

№ рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка		
		R	D , %	σ , МДж/кг
(5.7)	$Q_s^{af} = -0,938 \cdot W_{max} + 37,10$	0,96	91,3	0,26
(5.8)	$Q_s^{af} = 1,459 \cdot Q_s^{daf} + 17,36$	0,98	95,6	0,20

Результати наведених в цьому підрозділі досліджень викладені у роботах [109–117].

5.2 Зіставлення прогнозних залежностей з розрахунку величини найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан

Зіставляли прогнозні значення найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан, за розробленими у процесі виконання роботи кількісними залежностями.

Адекватність наведених розрахункових залежностей прогнозування найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан вугілля перевіряли за спеціально складеною вибіркою, яка налічувала 20 проб українського та імпортного вугілля близького та дальнього зарубіжжя, що входить до сучасної сировинної бази коксохімічних підприємств України.

В табл. 5.4 наведені технологічні властивості та петрографічна характеристика досліджених проб українського та імпортного вугілля.

Зокрема, були змодельовані наступні варіації прогнозу найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан вугілля:

1. Відомі значення показників Q_s^{daf} та W_{max} . Величину Q_s^{af} факт. розраховують за рівнянням (1.1).

Таблиця 5.2 – Математичні рівняння та статистична оцінка взаємозв’язку між Q_s^{daf} та Q_s^{daf} та W_{max} вугілля України, Дальнього та Близького зарубіжжя

Постачаль- ник	№ рів- няння	Вид рівняння	Статистична оцінка		
			R	D , %	σ , МДж/кг
Україна	(5.1)	$Q_s^{daf} = -1,002 \cdot W_{max} + 37,19$	0,94	87,6	0,26
	(5.2)	$Q_s^{daf} = 1,370 \cdot Q_s^{daf} - 14,14$	0,98	96,3	0,14
Ближнє зарубіжжя	(5.3)	$Q_s^{daf} = -0,976 \cdot W_{max} + 37,33$	0,97	93,6	0,29
	(5.4)	$Q_s^{daf} = 1,428 \cdot Q_s^{daf} + 16,40$	0,98	95,4	0,26
Дальнє зарубіжжя	(5.5)	$Q_s^{daf} = -1,093 \cdot W_{max} + 37,37$	0,85	72,0	0,18
	(5.6)	$Q_s^{daf} = 1,283 \cdot Q_s^{daf} + 11,00$	0,98	95,3	0,10

Ця обставина пояснюється зазначеною раніше петрографічною неоднорідністю [43, 79, 80] досліджених проб вугілля Близького зарубіжжя.

Враховуючи той факт, що розрахункові значення найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан вугілля не перевищують допустиме відхилення [10], нами було запропоновано розробити прогнозні залежності між найвищою теплою згоряння на вологий беззольний стан та показниками найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологості вугілля для загальної вибірки.

Математичні рівняння та статистичні оцінки, отримані для загальної вибірки, а також розраховані значення середньоквадратичного відхилення розрахункових даних від фактичних для різних загальної вибірки наведені у табл. 5.3.

Аналізуючи величини середньоквадратичних відхилень, можна зробити висновок, що прогноз найвищої теплоти згоряння вугілля на вологий беззольний стан за розробленими рівняннями для загальної вибірки здійснюється приблизно на одному рівні, а величина середньоквадратичного

Аналізуючи дані, наведені в табл. 2.1, можна прийти до висновку щодо достатньої збіжності результатів визначення вологи у кондиціонованому вугіллі згідно ГОСТ 11014–81 [62] та ISO 589–81 [55].

Але можна також констатувати, що висвітлено виразну тенденцію щодо збільшення значень вмісту адсорбованої вологи у кондиціонованому вугіллі згідно ISO 589–81 [55], що дозволяє більш точно визначити показник W_{max} у кондиціонованому вугіллі, ніж згідно ГОСТ 11014–81 [62].

Розрахунковим шляхом була здійснена перевірка однієї з нормованих характеристик умов проведення експерименту (відносної вологості) у вдосконаленому термостаті.

В ISO 1018–75 зазначено, що показник максимальної вологості вугілля визначається за відотною вологістю парів розчину, рівною 96 %. Але визначити цю величину експериментальним шляхом достатньо складно. Тому для підтвердження або спростовування факту, наявності у термостаті заданої відносної вологості, були виконані спеціальні розрахунки.

За умовою проведення дослідження суспензія, яка знаходиться у повітряному термостаті, складається з 100 г K_2SO_4 та 1000 г H_2O .

Розраховуємо мольну долю K_2SO_4 у розчині:

$$v = \frac{100/174}{1000/18} = 0,01, \tag{2.5}$$

де 174 та 18 – молекулярні маси K_2SO та H_2O відповідно моль/г;

100 та 1000 – маса K_2SO_4 та H_2O відповідно, г.

За [63] тиск парів води за температурою 30 °С складає 31,67 мм.рт.ст.

Тиск парів води над розчином K_2SO_4 (P_1) розраховується наступним чином:

$$v = \frac{(31,67 - P_1)}{31,67} = 0,01, \tag{2.6}$$

де P_1 – тиск парів води у присутності в розчині K_2SO_4 , мм.рт.ст.

$$P_1 = 31,67 - (31,67 \cdot 0,01) = 31,35 \text{ мм.рт.ст.} \quad (2.7)$$

Відносна вологість повітря у термостаті розраховується наступним чином:

$$31,35 \cdot \frac{100}{31,67} = 98,98 \%. \quad (2.8)$$

Розраховане значення відносної вологості є справжнім для ідеальних розчинів. В нашому випадку необхідно застосовувати ізотонічний коефіцієнт, який розраховується на основі ступеню дисоціації [64].

Розрахована відносна вологість парів 1 % розчину K_2SO_4 дорівнює 96,95 %.

Таким чином, виконаний розрахунок підтверджує наявність відносної вологості у повітряному термостаті на рівні не менш 96 %.

Спільно з ТК-12 «Кокс» були внесені уточнення у Методику визначення максимальної вологоємності вугілля, що дозволило позбутися ряду недоліків, які мають місце у стандарті ISO 1018–75 [51].

Згідно з розробленою уточненою Методикою визначення максимальної вологоємності [65], у конічну колбу поміщають близько 20 г досліджуваної проби вугілля, додають 100 см³ води дистильованої, струшують вручну протягом 5 хвилин і фільтрують на воронці Бюхнера.

Відфільтроване вугілля промивають 2–3 порціями води дистильованої по 25 см³ кожної, потім воронку з вугіллям накривають вологою тканиною, щоб уникнути втрати вологи у пробі та відфільтровують до повної відсутності краплепадіння води. Виймають фільтр з вугіллям з воронки, зчищають з нього шпателем усе вугілля та рівномірно розподіляють по поверхні фільтра, який розташований на підставці матриці, зверху накривають фільтром та закривають

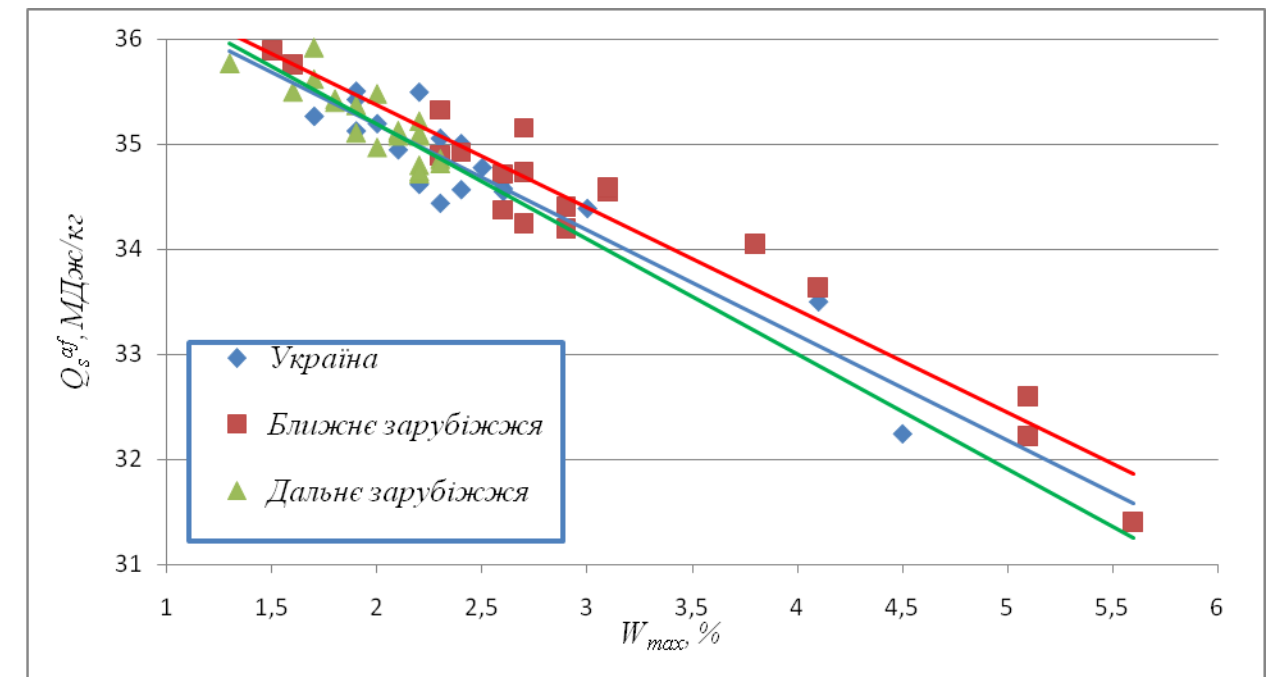


Рис. 5.2 Залежність між показниками Q_s^{af} та W_{max} для вугілля України, Близького та Дальнього зарубіжжя

Аналіз графічних взаємозв'язків, зображених на рис. 5.1 та 5.2, дозволяє констатувати, що вони носять лінійний характер.

У таблиці 5.2 наведені математичні рівняння 5.1–5.6 та статистична оцінка залежностей найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан від найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності вугілля України, Близького та Дальнього зарубіжжя.

Висока точність прогнозу при використанні показників W_{max} та Q_s^{daf} цілком зрозуміла, адже ці показники використовуються задля обчислення Q_s^{daf} згідно стандарту [20].

Прогноз за розробленими залежностями для вугілля Близького зарубіжжя здійснюється з більшою похибкою ($\sigma=0,26\text{--}0,29$ МДж/кг).

Навпаки, прогноз за розробленими залежностями для вугілля України та Дальнього зарубіжжя здійснюється з меншою та приблизно однаковою похибкою ($\sigma=0,10\text{--}0,26$ МДж/кг).

Таблиця 5.1 – Коефіцієнти парної кореляції та значення $|r|\sqrt{n-1}$ досліджених взаємозв’язків

Показник	W_{max}	Q_s^{daf}
r	-0,937	0,978
$ r \sqrt{n-1}$	7,378	7,701

Порівнюючи фактичні значення з табличним, можна констатувати, що з ймовірністю 0,999 існує взаємозв’язок між Q_s^{af} та W_{max} і Q_s^{daf} .

На рисунках 5.1 та 5.2 наведені графічні залежності найвищої теплоти згоряння на вологий беззолний стан від найвищої теплоти згоряння на сухий беззолний стан та максимальної вологоємності для вугілля України, Близького та Дальнього зарубіжжя.

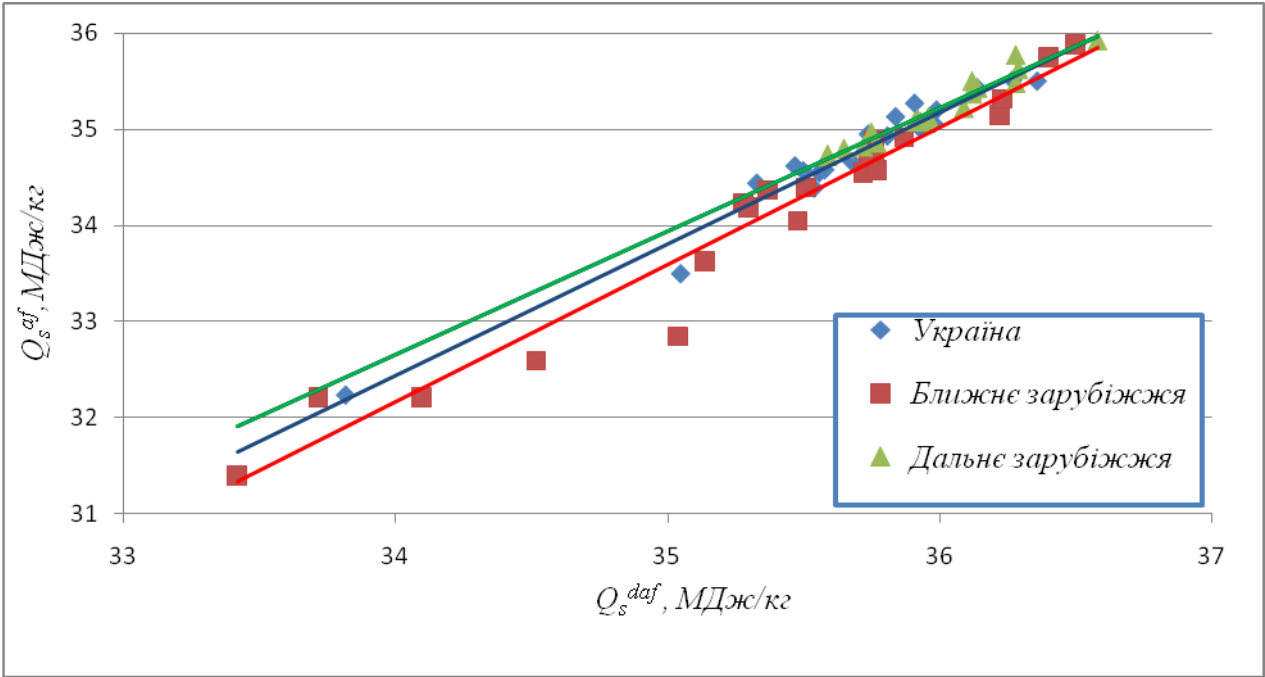


Рис. 5.1 Залежність між показниками Q_s^{af} та Q_s^{daf} для вугілля України, Близького та Дальнього зарубіжжя

кришкою матриці. На кришку матриці ставлять вантаж масою 10 кг. Після закінчення 10 хвилин прибирають вантаж з кришки матриці, відкривають її, знімаючи верхній фільтр з вугілля, та ретельно перемішують пробу вугілля на фільтрі шпателем.

У два послідовно зважених, пронумерованих стаканчика з кришками, поміщають рівномірним шаром $(2,00\pm0,01)$ г вугілля. Всі зважування у грамах фіксуються до четвертого десяткового знаку.

На рис. 2.4 наведено комплекс термостатуючий з визначення максимальної вологоємності вугілля, а на рис. 2.5 схема термостата повітряного комплексу термостатуючого з визначення максимальної вологоємності вугілля.

Після встановлення у термостаті температури $(30,0\pm0,1)$ °С вимикають мішалку та встановлюють стаканчики з наважками вугілля, знявши з них кришки. Знову вмикають мішалку.

Періодично контролюють температуру за термометром та підтримують її в термостаті у режимі $(30,0\pm0,1)$ °С. Проби вугілля витримують у термостаті протягом 3 годин, після цього вимикають термостат, виймають стаканчики з вугіллям, накривають їх кришками та встановлюють на металевий лист. Стаканчики витримують в умовах лабораторії протягом 20 хвилин та зважують.

Стаканчики без кришок з наважкою вугілля після термостатування встановлюють у сушильну шафу, нагріту до температури (100 ± 5) °С.

Через 30 хвилин виймають стаканчики, ставлять їх на металевий лист, накривають кришками та дають охолонути протягом 20 хвилин, після цього їх зважують.

Висушування та зважування повторюють до досягнення постійної маси. Постійною вважається маса, якщо різниця між двома наступними зважуваннями не перевищує 0,0007 г.

НАЙВИЩА ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ НА ВОЛОГИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН

5.1 Взаємозв'язок показників найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан і максимальної вологоємності вугілля та величини найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан

Для визначення взаємозв'язку показників найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан і максимальної вологоємності вугілля та величини найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан досліджували дані показників якості українського та імпортного вугілля, що наведені в третьому розділі у таблицях 3.1–3.3.

У попередніх розділах (3 та 4) визначали вплив показників властивостей органічної маси вугілля на величини найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності. Встановлено, що найбільш тісно з ними пов'язані петрографічні показники дослідженого вугілля (показник відбиття вітриніту, рефлектограма та мацеральний склад). Розроблені кількісні залежності щодо прогнозування показників найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності за участю показників петрографічних характеристик.

У таблиці 5.1 наведені коефіцієнти парної кореляції між найвищою теплою згоряння на сухий беззольний стан вугілля, максимальною вологоємністю та найвищою теплою згоряння на вологий беззольний стан.

Значимість коефіцієнтів кореляції була перевірена шляхом порівняння абсолютної величини добутку $|r|\sqrt{n-1}$ з його критичним значенням (H) за надійністю висновку (P) [102]. Критичне значення H за ймовірністю $P=0,999$ для 63 проб становить 3,183.



Рис. 2.4 Комплекс термостатуючий з визначення максимальної вологоємності вугілля

1 – термостат повітряний, 2 – мікропроцесорний блок регулювання температури, 3 – термометр, 4 – перетворювач термоелектричний ТХК.

окиснення суттєво впливає на величину максимальної вологості вугілля [108].

Розраховано, що при збільшенні показника ступеня окиснення (d_0) на 10 %, величина максимальної вологості вугілля збільшується на 0,26 %.

Висновки за розділом 4

1. Встановлено кількісний взаємозв'язок між максимальною вологостістю вугілля та об'ємом пор за водою. Збільшення загальної пористості вугілля на 0,01 см³/г призводить до збільшення величини максимальної вологості на 1,2 % абс.

2. Дана оцінка впливу пористості на максимальну вологостість в залежності від виду вугілля та його основних генетичних та технологічних властивостей (виходом летких речовин, показником відбиття вітриніту та вмістом вуглецю в ОМВ).

3. Встановлено, що на величину максимальної вологості визначальний вплив має параметр, що характеризує метаморфізм вугілля – показник відбиття вітриніту R_0 . Саме його доцільно використовувати для прогнозу величини максимальної вологості з достатньою для практичних цілей точністю.

4. Доведено, що можливо визначати максимальну вологостість вугілля різних басейнів з зольністю від 3,7 до 35,3 % та з показниками хімічного складу золи, що характеризується основно-кислотним відношенням I_0 від 0,198 до 1,832 од.

5. Варіювання ступеня окиснення (d_0) вугілля у діапазоні від 9,3 до 29,4 % суттєво впливає на величину його максимальної вологості. При збільшенні показника ступеня окиснення (d_0) на 10 % величина максимальної вологості вугілля збільшується на 0,26 %.

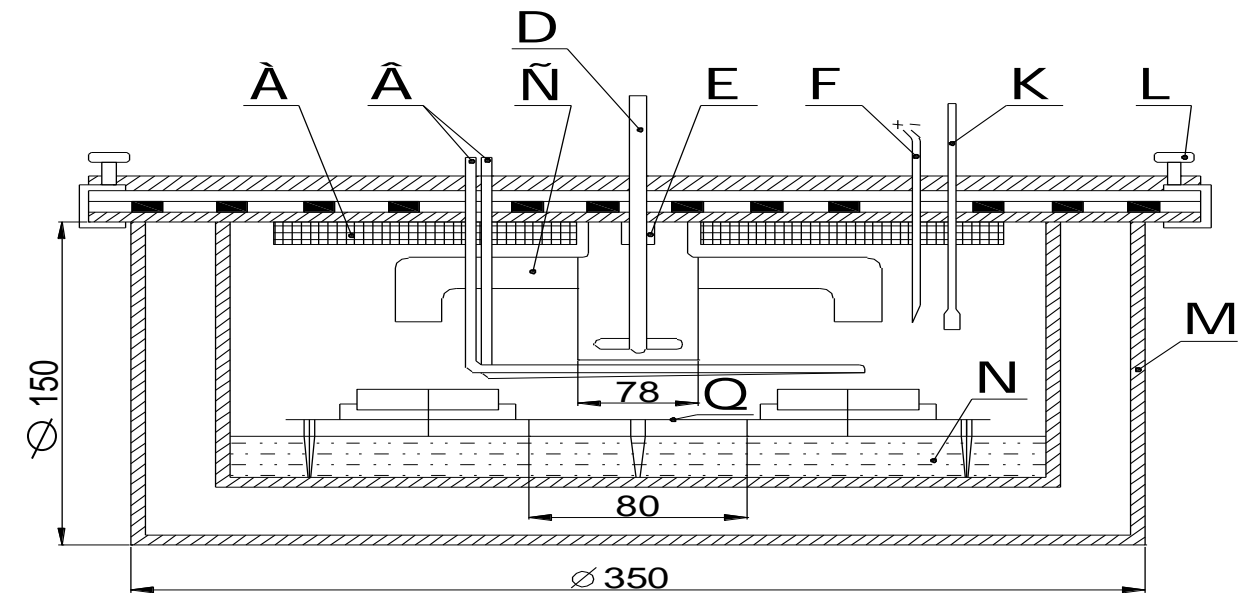


Рис. 2.5 Схема термостата повітряного комплексу термостатуючого з визначення максимальної вологості вугілля

А – кожух ізоляційний, В – елемент нагрівальний, С – патрубкі вентиляції, D – мішалка двохлопастева, E – втулка бронзова, F – перетворювач термоелектричний ТХК, К – термометр, L – гвинти фіксуючі, М – корпус двостінний, Q – підставка під стаканчики з пробой вугілля, N – суспензія.

Максимальну вологостість (W_{max} , %) аналізованої проби вугілля розраховують за рівнянням (2.9):

$$W_{max} = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2.9)$$

де m_1 – маса порожнього стаканчика з кришкою, г;

m_2 – маса стаканчика з кришкою та пробой вугілля після термостатування, г;

m_3 – маса стаканчика з кришкою та пробой вугілля після висушування у сушильній шафі, г.

Обчислення результатів вимірювань максимальної вологості розраховують до другого десяткового знаку та округлюють до першого десяткового знаку.

За результат вимірювання максимальної вологоємності приймають середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань максимальної вологоємності та розраховують за рівнянням (2.10):

$$\overline{W}_{\max} = \frac{W_{\max 1} + W_{\max 2}}{2},$$

(2.10)

де $W_{\max 1}, W_{\max 2}$ – значення результатів паралельних вимірювань максимальної вологоємності, %

\overline{W}_{\max} – середнє арифметичне значення результатів двох паралельних вимірювань максимальної вологоємності.

Абсолютне значення розбіжностей між двома паралельними вимірюваннями максимальної вологоємності згідно методики не повинно перевищувати значення допустимого відхилення $d = 0,4$ % (норматив збіжності) наведеного у таблиці 2.2 (за довірчою вірогідністю $P=0,95$), за виконання умови:

$$W_{\max 1} - W_{\max 2} \leq d,$$

(2.11)

де $W_{\max 1}, W_{\max 2}$ – значення результатів паралельних вимірювань максимальної вологоємності, %.

Таблиця 2.2 – Норматив оперативного контролю збіжності та відтворюваності результатів вимірювання максимальної вологоємності

Діапазон вимірювання максимальної вологоємності, %	Абсолютне значення нормативу оперативного контролю збіжності d , % ($P=0,95; n=2$)	Абсолютне значення нормативу оперативного контролю відтворюваності результатів вимірювання максимальної вологоємності D , % ($P=0,95, k=2$)
Від 1,0 до 6,0	0,4	1,1

Таблиця 4.11 – Динаміка зміни показників технічного аналізу та величини W_{\max} при окисненні вугілля

Тривалість окиснення, год.	Технічний аналіз, %			Максимальна вологоємність, %	Показник окиснення згідно ДСТУ 7611:2014
	A^d	S_t^d	V^{daf}	W_{\max}	d_0 , %
0	7,4	1,84	31,2	1,6	9,3
271	7,4	1,87	31,3	1,7	15,6
608	7,1	1,87	31,5	1,9	21,9
680	6,6	1,88	31,6	2,1	29,4

Виходячи з наведених у табл. 4.11 даних, можна констатувати, що збільшення окиснення вугілля призводить до зростання величини його максимальної вологоємності.

На рис. 4.7 наведена графічна залежність зміни величини максимальної вологоємності від ступеня окиснення d_0 .

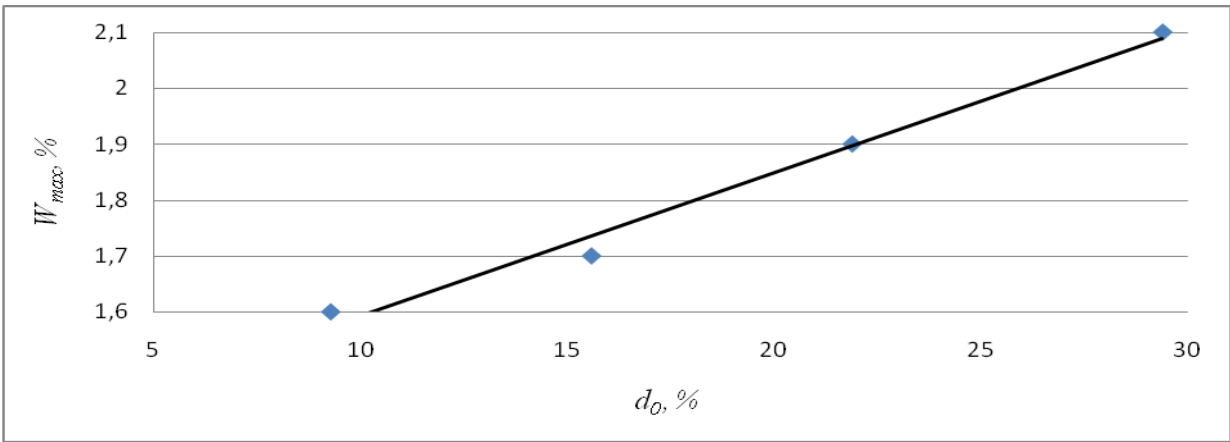


Рис. 4.7 Залежність між показниками d_0 та W_{\max}

За даними табл. 4.11 та рис. 4.7 можна зробити висновок, що варіювання ступеня окиснення (d_0) вугілля у діапазоні від 9,3 до 29,4 % призводить до збільшення величини його максимальної вологоємності на 0,5 %, тобто

У зв'язку з тим, що похибка визначення максимальної вологоємності становить 0,4 % [65], встановлено, що зміна величина зольності у дослідженому діапазоні значень (3,7–35,3 %) та хімічного складу золи ($I_0=0,198\text{--}1,832$ од.) суттєво не впливає на величину максимальної вологоємності вугілля.

4.4 Вплив окиснення на максимальну вологоємність вугілля

У п. 3.4 ISO 1018–75 [51] зазначено, що: «Испытанию подвергают свежеприготовленную пробу угля. Если измельченную пробу нельзя подвергнуть испытанию сразу, ее следует предохранить от окисления хранением под водой или в герметически закрываемых сосудах, наполненных углем до $\frac{4}{5}$ объема».

Зважаючи на вище згадане були виконані дослідження з визначення впливу окиснення на зміну величини максимальної вологоємності вугілля, результати якого наведені у праці [103].

Виконували окиснення жирного вугілля, подрібненого до вмісту 100 % класу часток розміром менш 3 мм. Окиснення виконували в сушильній шафі, при вільному доступі повітря і постійному перемішуванні (висота насипу ~ 5 мм) за температурою 140 °С.

Вказана температура окиснення була прийнята з урахуванням матеріалів, наведених у низці літературних джерел [104–107]. На протязі експерименту вугілля постійно перемішували для забезпечення рівномірності окиснення. Через певні проміжки часу у 20–30 хв від вугілля відбирали пробу для визначення показника ступеня окиснення органічної маси вугілля (d_0), згідно ДСТУ 7611:2014.

Якщо величина d_0 значно змінювалася від вугілля відбирали пробу на визначення технічного аналізу (A^d , S^d , V^{daf}), максимальної вологоємності (W_{max}) та показника ступеня окиснення (d_0) вугілля.

У таблиці 4.11 наведена динаміка зміни величини W_{max} при окисненні вугілля.

Абсолютне значення розбіжностей між результатами вимірювання максимальної вологоємності однієї і тієї ж проби вугілля, отримане в умовах відтворюваності, не повинно перевищувати значення нормативу вимірювання максимальної вологоємності – допустимого відхилення D (таблиця 2.2), за виконання умови:

$$\left| \overline{W}_{\max 1} - \overline{W}_{\max 2} \right| \leq D, \quad (2.12)$$

де $\overline{W}_{\max 1}$, $\overline{W}_{\max 2}$ – середнє арифметичне значення результатів вимірювання максимальної вологоємності, отримане в умовах відтворюваності, %;

D – норматив контролю відтворюваності, %.

Результат вимірювань максимальної вологоємності у процентах наведено у вигляді:

$$\left(\overline{W}_{\max} \pm \Delta \right), P=0,95, n=2,$$

де $\pm \Delta$ – абсолютна сумарна погрішність результату вимірювання максимальної вологоємності за довірчою вірогідністю $P=0,95$, %.

Абсолютна сумарна погрішність результату вимірювання максимальної вологоємності розраховують за рівнянням:

$$\Delta = \frac{\delta \cdot \overline{W}_{\max}}{100}, \quad (2.13)$$

де δ – відносна сумарна погрішність результату вимірювання максимальної вологоємності, % або \overline{W}_{\max} , % зі стандартною невизначеністю u_c , $\left(\overline{W}_{\max}(u_c), \% \right)$.

Абсолютне значення стандартної невизначеності розраховують за рівнянням:

$$u_c = \frac{U \cdot \overline{W}_{\max}}{2 \cdot 100} . \quad (2.15)$$

Впровадження зазначених змін дозволило спростити конструкцію устаткування, зменшити час виконання експерименту з 6 до 3 годин та зменшити збіжність визначення величини максимальної вологоємності з 0,5 до 0,4 % абс. (або на ~20 % відносних).

На підставі виконаних досліджень була розроблена, затверджена і внесена до Реєстру ДП «УХІН» «Методика вимірювання максимальної вологоємності вугілля» та для оцінювання придатності методики розроблено «Протокол оцінки придатності (валідація) Методики вимірювання максимальної вологоємності вугілля».

2.3 Дослідження з підбору матеріалу з постійним значенням максимальної вологоємності для застосування його у якості контрольного зразку

Перед початком роботи лабораторного устаткування необхідно виконати його перевірку за допомогою контрольних або стандартних зразків. Ця перевірка обумовлена необхідністю отримання достовірних результатів після тимчасової перерви у роботі устаткування.

У зв'язку з чим проведені дослідження різних зразків матеріалів для вибору підходящого зразку з фіксованим значенням максимальної вологоємності [66].

В якості зразка необхідно було визначитися з матеріалом, який би протягом певного проміжку часу не змінював свої властивості, зокрема, не був схильний до окиснення.

В якості можливих матеріалів відібрані наступні вуглецевмісні речовини: активоване вугілля марки ОУ–А, згідно ГОСТ 4453–74 [67]; коксовий корольок, отриманий після визначення пластометричних показників коксового вугілля

У таблиці 4.10 наведені дані технічного аналізу, основно-кислотного відношення та максимальної вологоємності дослідженого вугілля.

Основно-кислотне відношення проб вугілля розраховували за рівнянням (4.7) [7]:

$$I_0 = \frac{\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3} , \quad (4.7)$$

де Fe_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O , Al_2O_3 , SiO_2 – масовий вміст відповідних оксидів у золі, %.

Таблиця 4.10 – Технологічні властивості, основно-кислотне відношення та максимальна вологоємність досліджених вугільних проб

Проба	Вид проби	Технічний аналіз, %		Основно-кислотне відношення	Максимальна вологоємність, %
		A^d	V^{daf}	I_0	W_{\max}
А	вихідне	25,7	40,2	0,198	3,6
	збагачене	6,2	37,7	0,198	3,8
В	вихідне	17,8	41,8	0,201	4,1
	збагачене	4,8	39,2	0,379	4,1
С	вихідне	33,5	42,7	0,242	3,4
	збагачене	5,8	39,1	0,303	3,1
D	вихідне	35,3	37,1	0,198	3,4
	збагачене	6,9	33,2	0,358	3,1
I	вихідне	10,0	32,6	1,832	2,6
	збагачене	4,5	31,6	1,811	2,2
F	вихідне	7,1	27,6	0,289	1,9
	збагачене	3,7	26,9	0,245	1,9

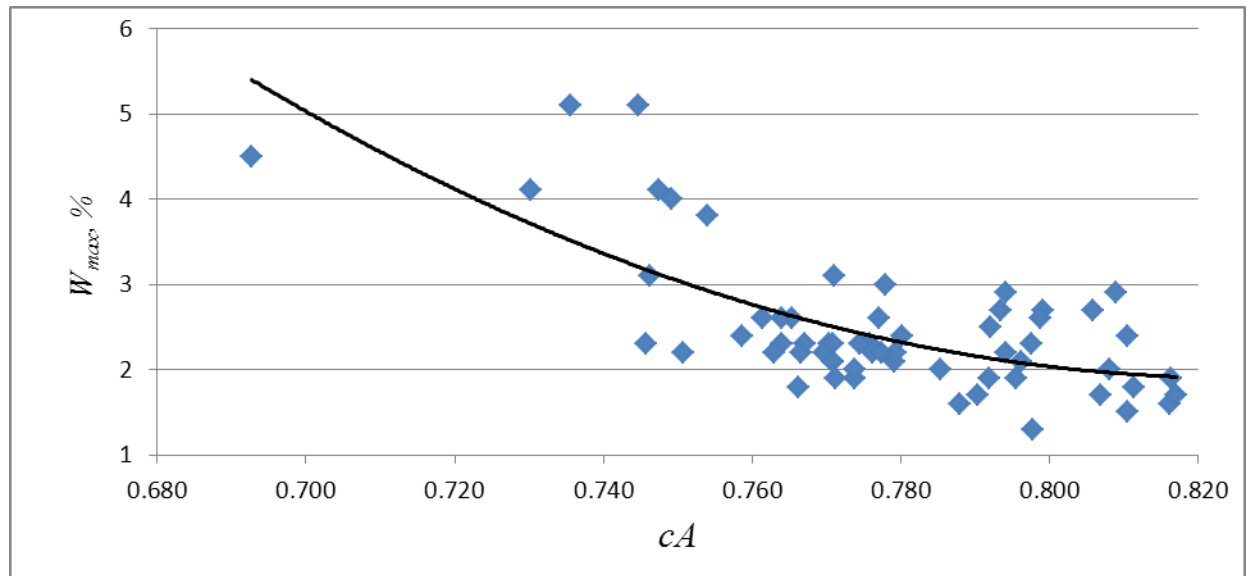


Рис. 4.6 Залежність між показниками W_{max} та cA

Аналіз отриманих рівнянь та їх статистична оцінка показує, що задовільний прогноз максимальної вологоємності вугілля, який забезпечує точність прогнозу на рівні допустимого відхилення ($\sigma \leq 0,4 \%$) [65] досягається лише з використанням показника відбиття вітриніту – R_0 , % ($\sigma = 0,39 \%$).

Таким чином встановлено, що на величину максимальної вологоємності визначальний вплив має параметр, що характеризує природу вугілля та ступінь його метаморфізму – показник відбиття вітриніту R_0 .

4.3 Вплив зольності та хімічного складу золи на величину максимальної вологоємності вугілля

У зв'язку з тим, що у ISO 1018–75 [51] не зазначено, який рівень зольності повинна мати аналізована проба, а авторами роботи [43] доведено, що вплив зольності (A^d) в інтервалі від 5 до 15 % на величину максимальної вологоємності є незначним, досліджували вплив зольності на цю величину в значно ширшому інтервалі: від 3,7 до 35,3 %. Крім того, досліджували вплив хімічного складу золи (основно-кислотного відношення) на величину максимальної вологоємності вугілля.

ш/у «Покровське» [68]; кокс, отриманий методом ящиківих коксування у заводських умовах, з кінцевою температурою нагріву $\sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ [69]; кокс, отриманий у заводських умовах, з кінцевою температурою $\sim 1050 \text{ }^\circ\text{C}$ [70] та проба антрациту.

В таблиці 2.3 наведені результати визначення технічного аналізу та максимальної вологоємності досліджених вуглецевмісних матеріалів.

Таблиця 2.3 – Технічний аналіз та максимальна вологоємність досліджених вуглецевмісних матеріалів

№ з/п	Матеріал	Технічний аналіз, %				Максимальна вологоємність, %
		W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	W_{max}
1	Активоване вугілля ОУ-А	13,2	5,2	0,09	12,0	30,1
2	Коксовий корольок після пластометричного аналізу	0,7	11,6	0,81	7,8	4,2
3	Ящиківий кокс	0,2	11,1	0,54	0,6	0,4
4	Промисловий кокс	0,3	11,1	0,83	0,5	0,4
5	Антрацит	3,3	8,4	1,74	4,5	5,7

Аналізуючи дані, наведені в табл. 2.3, можна констатувати, що властивості досліджених вуглецевмісних речовин варіюються у широкому діапазоні.

Внаслідок того, що фактичні значення максимальної вологоємності різного вугілля варіюють в інтервалі значень від 1 до 10 %, проби №1 ($W_{max} = 30,1 \%$), №3 та №4 ($W_{max} = 0,4 \%$), які виходять за наведений інтервал були виключені з розгляду.

Антрацит був виключений через його можливе окиснення за умов тривалого зберігання. Таким чином, до подальшого розгляду був обраний матеріал №2 (коксівий корольок після пластометричного аналізу).

Елементний склад [41] та теплота згоряння органічної маси коксового королька, отриманого після визначення пластометричних показників коксового вугілля ш/у «Покровське», наведені у таблиці 2.4.

Таблиця 2.4 – Елементний склад та найвища теплота згоряння
контрольного зразка

Елементний склад, %				Найвища теплота згоряння, МДж/кг	
C^{daf}	H^{daf}	S_t^d	$N^{daf}+O_d^{daf}$	Q_s^{daf}	Q_s^{af}
91,81	3,72	0,81	3,66	34,68	33,04

Виходячи з даних, наведених в табл. 2.4, можна відзначити, що результати визначення технічного (табл. 2.3) та елементного аналізів узгоджуються з отриманими величинами найвищої теплоти згоряння.

Обґрунтування того, що коксовий корольок є матеріалом з фіксованим значенням показника максимальної вологоємності виконувалось відповідно до СОУ-Н МПП 77.080–011:2004 «Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий черной металлургии» [61]. Згідно цього нормативного документа основною вимогою до контрольного зразку є забезпечення сталості значень показників його якості.

Однорідність та стабільність проби контрольного зразку оцінювалися методами, викладеними в [61].

Встановлення фактичних значень максимальної вологоємності контрольного зразку робилося відповідно до [61], двома кваліфікованими співробітниками з використанням шифрованих наважок. Кожен аналітик виконував дві серії паралельних визначень по п’ять паралельних проб в кожній серії.

На підставі статистичної обробки експериментальних даних розроблено методику отримання контрольного зразку, який є однорідним матеріалом зі стабільними характеристиками. Значення максимальної вологоємності контрольного зразку становить $(4,19\pm0,04)\%$.

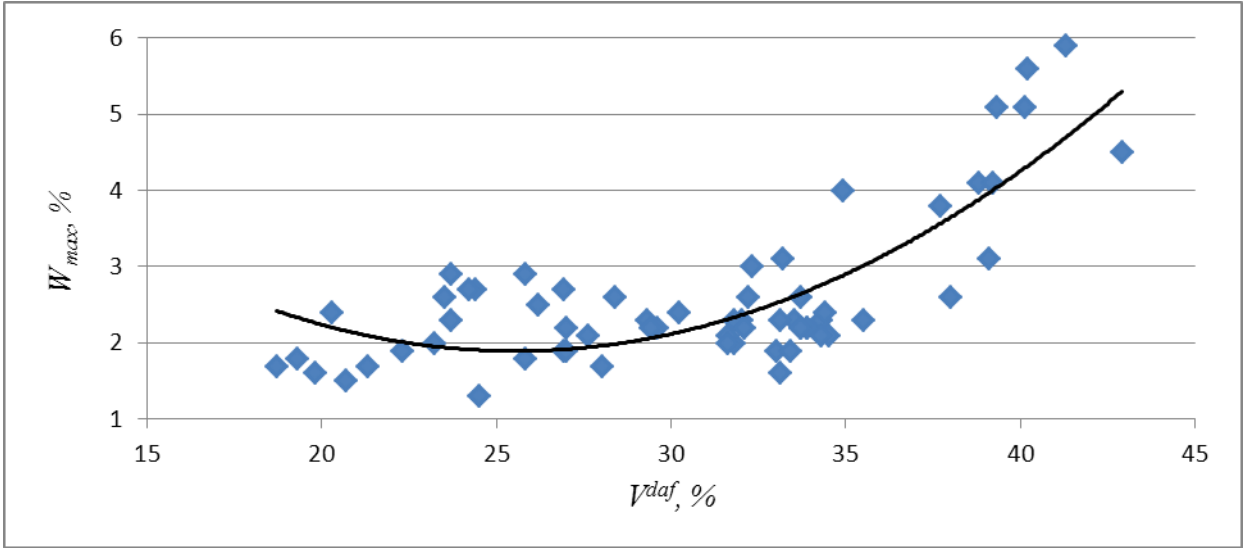


Рис. 4.3 – Залежність між показниками W_{max} та V^{daf}

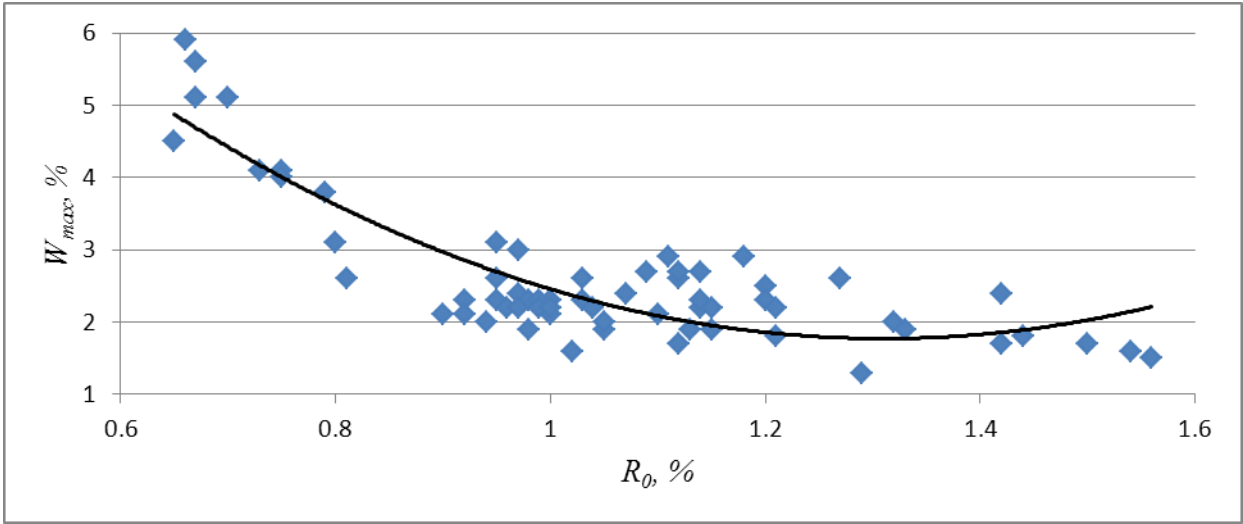


Рис. 4.4 – Залежність між показниками W_{max} та R_0

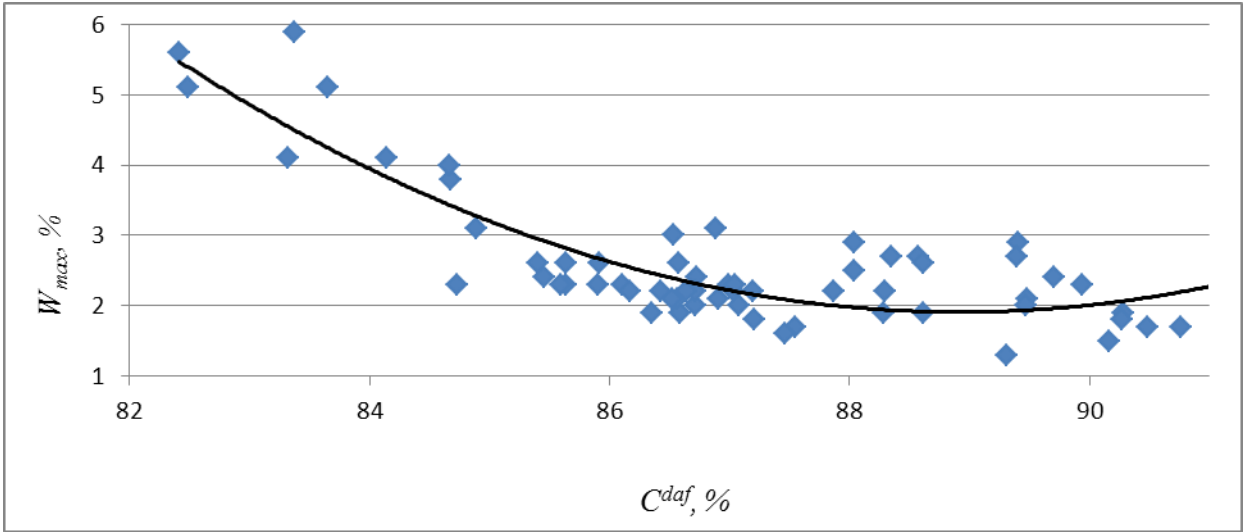


Рис. 4.5 – Залежність між показниками W_{max} та C^{daf}

Таблиця 4.8 – Коефіцієнти парної кореляції та значення $|r|\sqrt{n-1}$ досліджених взаємозв’язків

Показник	V^{daf}	R_0	C^{daf}	cA
r	0,649	-0,729	-0,731	-0,647
$ r \sqrt{n-1}$	5,110	5,740	5,756	5,094

Значимість коефіцієнтів кореляції перевіряли шляхом порівняння абсолютної величини добутку $|r|\sqrt{n-1}$ з його критичним значенням (H) за надійності виводу (P).Критичне значення H за вірогідності $P=0,999$ для 63 проб становить 3,183 [102].

Порівнюючи фактичні значення з табличним, можна констатувати, що з вірогідністю 0,999 існує взаємозв’язок між W_{max} та V^{daf} , R_0 , C^{daf} і структурним параметром ОМВ (cA).

На рисунках 4.3–4.6 наведені графічні залежності максимальної вологості від показників якості вугілля.

Аналізуючи графічні залежності, що наведені на рисунках 4.3–4.6, можна констатувати, що вони носять квадратичний характер.

У таблиці 4.9 наведені математичні рівняння 4.3–4.6 та статистична оцінка залежностей максимальної вологості від досліджених показників якості вугілля.

Таблиця 4.9 – Математичні рівняння та статистична оцінка

Номер рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка		
		R	D , %	σ , %
(4.3)	$W_{max} = 0,0113 \cdot (V^{daf})^2 - 0,5779 \cdot V^{daf} + 9,2706$	0,80	63,4	0,60
(4.4)	$W_{max} = 7,114 \cdot (R_0)^2 - 18,643 \cdot R_0 + 13,987$	0,86	74,1	0,39
(4.5)	$W_{max} = 0,0844 \cdot (C^{daf})^2 - 15,004 \cdot C^{daf} + 668,97$	0,85	73,1	0,55
(4.6)	$W_{max} = 195,5 \cdot (cA)^2 - 323,2 \cdot cA + 135,4$	0,70	48,6	0,58

Таким чином, отриманий контрольний зразок матеріалу з фіксованим значенням максимальної вологості, дає змогу оцінювати достовірність отриманих на устаткуванні значень максимальної вологості. У подальшому на базі контрольного зразка буде проведена робота по перевірці можливості використання його у якості стандартного зразка.

Висновки за розділом 2

1. Визначено та встановлено необхідний і достатній набір інструментальних (стандартизованих) методів дослідження складу та властивостей вугілля.

2. Детально розглянуті основні методи оцінки властивостей вугілля, використаних в дисертаційній роботі, зокрема: метод визначення найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан згідно ДСТУ ISO 1928:2006 «Палива тверді мінеральні. Визначення найвищої теплоти згоряння методом спалювання в калориметричній бомбі та обчислення найнижчої теплоти згоряння», а також метод визначення максимальної вологості згідно ИСО 1018–75 «Угли бурые, каменные и антрацит. Метод определения максимальной влагоемкости».

3. Розроблено, затверджено та внесено до Реєстру методик ДП «УХІН» «Методику вимірювання максимальної вологості вугілля» та проведено валідацію Методики вимірювання максимальної вологості вугілля. При вдосконаленні методики визначення максимальної вологості уточнені окремі моменти, впровадження яких дозволило спростити конструкцію устаткування, зменшити час виконання експерименту з 6 до 3 годин та зменшити збіжність визначення величини максимальної вологості з 0,5 до 0,4 % абс. (або на ~20 % відносних).

4. Отримано контрольний зразок матеріалу з фіксованим значенням максимальної вологості, який дає змогу оцінювати достовірність отриманих на устаткуванні значень максимальної вологості та перевіряти можливість використання його у якості стандартного зразка.

РОЗДІЛ 3

НАЙВИЩА ТЕПЛОТА ЗГОРЯННЯ НА СУХИЙ БЕЗЗОЛЬНИЙ СТАН

Враховуючи той факт, що показник найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан є розрахунковою величиною, заснованою на результатах визначення найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан та максимальної вологоємності вугілля, були виконані комплексні дослідження впливу складу, будови та властивостей вугілля різних країн на ці показники [71–74].

3.1 Комплексний аналіз показників якості досліджених проб вугілля

Для визначення впливу складу, будови та властивостей вугілля на величину найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан було досліджено вугілля різного ступеня петрографічної однорідності.

У досліджену вибірку включені 63 проби вугілля різного ступеня петрографічної однорідності: відповідно по 21 пробі вугілля України, Близького (переважно РФ) та Дальнього зарубіжжя (переважно США) [75].

Поділ проб вугілля на петрографічно однорідне та неоднорідне виконано за вмістом суми фюзенізованих компонентів (ΣOK) у вугіллі. За $\Sigma OK \leq 25\%$ вугілля є петрографічно однорідним, а за $\Sigma OK > 25\%$ – петрографічно неоднорідним [43].

Внаслідок зазначеного раніше істотного впливу окиснення на показники якості вугілля [76, 77], окиснене вугілля у досліджену вибірку не було включено.

У таблиці 3.1 наведені максимальні, мінімальні та середні значення показників технологічних властивостей дослідженого вугілля роздільно для окремих країн-постачальників та для загальної вибірки.

Коефіцієнти кореляції та детермінації дуже високі, що підтверджує висловлене нами припущення щодо тісного зв'язку між показниками сумарного об'єму пор за водою та максимальною вологоємністю.

Аналізуючи наведену графічну та математичну залежність, можна зробити висновок, що при збільшенні пористості вугілля на $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$, величина максимальної вологоємності збільшується на 1,2 % [99].

Таким чином, сумарний об'єм пор за водою для кам'яного вугілля та антрацитів найбільш достовірно визначати шляхом насичення вологою твердих палив, передбаченому у ISO 1018–75 [55], та методом її десорбції у термогравіметричному аналізаторі, наприклад TGA-701.

4.2 Вплив показників складу, будови та властивостей вугілля на величину максимальної вологоємності

Враховуючи той факт, що величина максимальної вологоємності [100, 101] входить до рівняння розрахунку найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан, а обладнання для її безпосереднього визначення відсутнє на коксохімічних підприємствах України, виникає необхідність на базі аналізованої вибірки вугілля (табл. 3.1–3.3) встановити кореляційні залежності цього показника від показників складу, будови та властивостей дослідженого вугілля, а також розробити математичні рівняння, які дозволять її прогнозувати з допустимою похибкою. Показник максимальної вологоємності вугілля визначався згідно розробленої Методики [65].

Розраховували коефіцієнти парної кореляції між показниками якості вугілля та величиною максимальної вологоємності.

В таблиці 4.8 наведені значення коефіцієнтів кореляції зазначеного добутку для кожного вивченого взаємозв'язку.

високометаморфізованого вугілля ($R_0=1,53\%$) та далі різко підвищується у антрацитів до $0,043\text{--}0,047\text{ см}^3/\text{г}$ ($R_0=3,80\text{--}4,70\%$).

Подібний характер зміни пористості кам'яного вугілля та антрацитів знаходить підтвердження у працях [34, 41], в яких пористість визначали спиртовим та ртутним методами.

На рис. 4.2 у графічному вигляді наведено взаємозв'язок між максимальною вологоємністю та сумарним об'ємом пор за водою тільки для кам'яного вугілля, бо антрацити є окремим видом твердих паливних копалин [98].

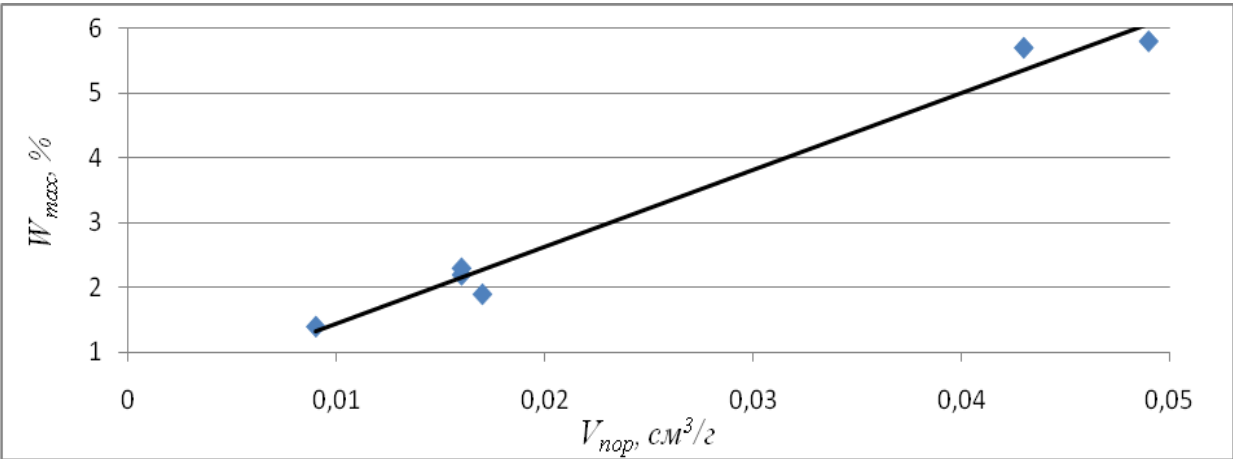


Рис. 4.2 Залежність між показниками W_{max} та V_{por}

У таблиці 4.7 наведено математичний опис зазначеної залежності у вигляді лінійного рівняння та дана його статистична оцінка.

Таблиця 4.7 – Математичний опис рівняння та статистична оцінка

№ рівняння	Вид рівняння	Статистична оцінка		
		R	$D, \%$	$\sigma, \%$
(4.2)	$W_{max} = 118,45 \cdot V_{por} + 0,2554$	0,98	99,1	0,27

Таблиця 3.1 – Технологічні властивості досліджених проб українського та імпортного вугілля

Країна-постачальник	Значення	Технічний аналіз, %				Максимальна вологоємність, %	Найвища теплота згоряння, МДж/кг	
		W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}		Q_s^{daf}	Q_s^{af}
Україна	Максимальне	2,2	9,8	3,92	42,9	4,5	36,36	35,51
	Мінімальне	0,5	3,7	0,73	26,2	1,7	33,82	32,24
	Середнє	1,1	7,2	1,94	32,1	2,5	35,67	34,72
	Максимальне	2,7	10,5	2,49	41,3	5,9	36,50	35,89
	Мінімальне	0,4	4,8	0,25	19,8	1,5	33,42	31,40
	Середнє	1,4	7,9	0,67	30,9	3,3	35,37	34,13
	Максимальне	1,2	9,8	1,25	34,5	2,3	36,58	35,92
	Мінімальне	0,4	5,3	0,39	18,7	1,3	35,59	34,72
	Середнє	0,8	8,4	0,79	28,7	2,0	35,99	35,20
Імпортне	Максимальне	2,7	10,5	3,92	42,9	5,9	36,58	35,92
	Мінімальне	0,4	3,7	0,25	18,7	1,3	33,42	31,40
	Середнє	1,1	7,8	1,14	30,6	2,6	35,68	34,68

Найбільш зольними виявилися проби імпортного вугілля ($A_{сер}^d=8,4\%$), у той час як середня зольність вугілля України була на рівні $7,2\%$.

Середнє значення показника виходу летких речовин для вугілля України – $32,1\%$, для вугілля Близького зарубіжжя – $30,9\%$, а для вугілля Дальнього зарубіжжя – $28,7\%$.

В дослідженій вибірці присутнє вугілля як з низьким вмістом сірки – ($S_t^d=0,25\%$), так і високим ($S_t^d=3,92\%$). Значення максимальної вологоємності (W_{max}) коливалося від $1,3$ до $5,9\%$.

Величини найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан (Q_s^{daf}) варіювалися від $33,42$ до $36,58$ МДж/кг, а значення найвищої теплоти згоряння на вологий беззольний стан (Q_s^{af}) від $31,40$ до $35,92$ МДж/кг.

У таблиці 3.2 наведені максимальні, мінімальні та середні значення петрографічних характеристик досліджених проб вугілля.

Діапазон варіювання ступеня метаморфізму вугілля, який характеризується величиною показника відбиття, досить широкий: від $0,65$ до $1,56\%$ і практично охоплює весь метаморфічний ряд кам'яного вугілля.

Петрографічно однорідним є вугілля України ($Vt_{сер}=83\%$), та Дальнього зарубіжжя ($Vt_{сер}=80\%$), у той час як вугілля Близького зарубіжжя відрізняється більшою петрографічною неоднорідністю ($Vt_{сер}=70\%$). Сума фюзенізованих компонентів, в середньому, склала 15 та 19% у українського вугілля та вугілля Дальнього зарубіжжя та 28% у петрографічно неоднорідного вугілля Близького зарубіжжя.

В таблиці 3.3 наведені максимальні, мінімальні, середні значення елементного складу (C^{daf} , H^{daf} , N^{daf} , S_t^d та O_d^{daf}) та структурних параметрів ($C_{ар}$, δ , f_a , cA) досліджених проб вугілля.

Розрахунок структурних параметрів виконувався за рівняннями, наведеними у роботі [78]. Параметр δ характеризує ступінь ненасиченості воднем одиниці маси органічних речовин вугілля [79, 80] та визначається за рівнянням (3.1):

Таким чином, підтвердилось припущення щодо більшої глибини десорбції води на термогравіметричному аналізаторі внаслідок різниці в умовах проведення експерименту.

Розрахунок сумарного об'єму пор виконували за наступним рівнянням [97]:

$$V_{пор} = \frac{m_1 - m}{m \cdot \rho},$$

(4.1)

де m_1 – маса вологого вугілля, г;

m – маса сухого вугілля, г;

ρ – густина води, 1 г/см^3 .

Результати визначення показника сумарного об'єму пор за водою наведені у таблиці 4.6.

Таблиця 4.6 – Результати визначення показника сумарного об'єму пор за водою

Проба	Сумарний об'єм пор за водою, $V_{пор}$, $\text{см}^3/\text{г}$
A	0,037
B	0,049
C	0,043
D	0,016
F	0,016
G	0,017
I	0,009
J	0,043
K	0,047

Сумарний об'єм пор за водою змінюється від $0,037\text{--}0,049\text{ см}^3/\text{г}$ у малометаморфізованого вугілля ($R_0=0,62\text{--}0,65\%$) до $0,009\text{ см}^3/\text{г}$ у

Таблиця 4.4 – Елементний склад досліджених вугільних проб

Проба	Елементний склад, %				
	C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S_t^d	O_d^{daf}
A	81,27	6,12	2,58	0,51	9,52
B	81,00	6,05	2,42	0,60	9,93
C	81,62	5,81	2,62	0,68	9,27
D	87,39	5,74	1,78	1,03	4,05
F	88,09	5,41	1,70	1,37	3,43
G	87,56	5,28	1,61	0,75	4,80
I	89,49	4,87	1,37	0,82	3,45
J	96,48	1,35	1,17	0,82	0,18
K	96,69	1,71	0,48	0,95	0,17

Таблиця 4.5 – Результати визначення адсорбованої вологи різними методиками

Проба	$W_{max}, \%$	
	TGA–701	ISO 589–81
A	5,2	4,9
B	6,6	5,8
C	5,9	5,7
D	2,4	2,2
F	2,6	2,3
G	2,4	1,9
I	1,8	1,4
J	7,6	6,0
K	7,9	6,2

Таблиця 3.2 – Петрографічна характеристика досліджених проб українського та імпортного вугілля

Значення	Петрографічний склад (без мінеральних домішок), %					Середній показник відбиття вітриніту, %	Рефлектограма вітриніту, %							
							менш 0,50	0,5– 0,64	0,65– 0,89	0,90– 1,19	1,20– 1,39	1,40 – 1,69	1,70 – 2,59	
	V_t	S_v	I	L	ΣOK									R_0
Країна постачальни														
Україна														
Максимальне	92	1	32	10	32	1,20	3	76	57	98	48	6	4	
Мінімальне	65	0	5	0	6	0,65	0	0	0	0	0	0	0	
Середнє	83	0	14	3	15	1,02	1	10	12	65	11	1	0	
Ближнє зарубіжжя														
Максимальне	95	4	64	5	66	1,56	2	62	97	89	57	86	12	
Мінімальне	33	0	4	0	4	0,66	0	0	0	0	0	0	0	
Середнє	70	1	27	2	28	1,00	0	9	35	32	12	12	1	
Дальнє зарубіжжя														
Максимальне	88	2	42	6	44	1,50	0	14	55	96	70	85	5	
Мінімальне	53	0	8	0	9	0,90	0	0	0	2	0	0	0	
Середнє	80	1	18	1	19	1,13	0	1	11	56	16	16	1	
Загальна вибірка														
Максимальне	95	4	64	10	66	1,56	3	62	92	87	49	72	12	
Мінімальне	33	0	4	0	4	0,65	0	0	0	0	0	0	0	
Середнє	76	1	21	2	21	1,05	0	5	20	52	13	10	1	

Таблиця 3.3 – Елементний склад та структурні параметри досліджених проб українського та імпортного вугілля

Країна-постачальник	Значення	Елементний склад, %					Структурні параметри			
		C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	S^d_t	O_d^{daf}	$C_{ap}, \%$	δ	f_a	cA
Україна	Максимальне	88,62	6,22	2,15	3,92	9,30	26,48	9,596	0,724	0,796
	Мінімальне	78,93	5,21	1,31	0,73	2,44	12,74	7,052	0,609	0,693
	Середнє	86,11	5,56	1,76	1,94	4,62	21,47	8,918	0,693	0,769
Імпортне	Ближнє зарубіжжя	91,14	6,17	3,16	2,49	9,11	34,97	10,158	0,741	0,816
	Дальнє зарубіжжя	82,41	4,99	1,09	0,25	2,17	15,93	7,920	0,640	0,730
		86,71	5,51	2,27	0,67	4,83	23,34	9,106	0,696	0,775
Загальна вибірка	Максимальне	90,76	6,27	2,35	1,25	6,47	33,40	10,235	0,747	0,817
	Мінімальне	85,9	4,92	1,22	0,39	2,13	20,71	8,359	0,658	0,751
	Середнє	88,00	5,47	1,59	0,79	4,19	25,44	9,310	0,706	0,785
	Максимальне	91,14	6,27	3,16	3,92	9,30	34,97	10,235	0,747	0,817
	Мінімальне	78,93	4,92	1,09	0,25	2,13	12,74	7,052	0,609	0,693
	Середнє	86,94	5,51	1,87	1,14	4,55	23,42	9,111	0,698	0,776

Таблиця 4.3 – Петрографічна характеристика досліджених вугільних проб

Проба	Петрографічний склад (без мінеральних домішок),%						Середній показник відбиття вітриніту, %	Стадії метаморфізму вітриніту, %								
								R_0								
Vt	S_V	I	L	ΣOK												
A	88	1	9	2	10	0,62	71	29	0	0	0	0	0	0	0	0
B	71	1	25	3	26	0,65	48	52	0	0	0	0	0	0	0	0
C	79	1	19	1	20	0,64	57	40	3	0	0	0	0	0	0	0
D	92	1	3	4	4	0,99	0	12	88	0	0	0	0	0	0	0
F	93	1	5	1	6	1,10	0	26	30	44	0	0	0	0	0	0
G	87	1	10	2	11	1,19	0	0	56	44	0	0	0	0	0	0
I	83	0	17	0	17	1,53	0	0	0	10	84	6				
J	89	0	11	0	11	3,80	0	0	0	0	0	100				
K	92	0	8	0	8	4,70	0	0	0	0	0	100				

інертиніта досягає помітних значень (17–25 %). Значення суми фюзенізованих компонентів (ΣOK) коливається у межах від 4 до 26 %.

Таблиця 4.2 – Технологічні властивості досліджених вугільних проб

Проба	Технічний аналіз, %			
	W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}
A	2,2	11,7	0,51	42,4
B	3,6	8,6	0,60	38,0
C	2,7	8,5	0,68	39,5
D	1,7	7,5	1,03	32,2
E	1,2	7,5	0,85	27,2
G	1,0	8,6	0,75	27,7
I	1,0	8,5	0,82	18,4
J	2,1	7,3	1,49	8,0
K	4,7	10,7	0,95	3,2

Вміст вуглецю коливається у діапазоні значень від 81,00 до 96,69 %, вміст водню змінюється від 1,35 до 6,12 %, а вміст кисню коливається у межах 0,17–9,93 % (табл. 4.4).

У зазначеному вугіллі визначали кількість сорбованої води за допомогою TGA-701 та згідно стандарту [55]. Результати визначення адсорбованої води різними методиками наведені у табл. 4.5.

Значення сорбованої води, яке визначене за стандартом [55], нижче аналогічних значень, отриманих за допомогою TGA–701.

$$\delta = \frac{C^{daf}}{6} - H^{daf} + \frac{N^{daf}}{14}, \tag{3.1}$$

де δ – ступінь ненасикченості.

Параметр f_a , характеризує ступінь ароматичності структури органічної маси вугілля [81–83] і обчислюється за рівнянням (3.2):

$$f_a = 1,007 + 0,3857 \frac{H}{C} - 0,3725 \frac{O}{C}, \tag{3.2}$$

де f_a – ступінь ароматичності структури;

H/C і O/C – атомні відношення.

Показник cA характеризує ступінь молекулярної асоційованості речовини вугілля і розраховується за наступним рівнянням (3.3):

$$cA = 1 - \frac{H^{daf} + 0,125(O_d^{daf} + N^{daf} + S_t^d)}{0,333 \cdot C^{daf}}, \tag{3.3}$$

де cA – ступінь молекулярної асоційованості речовини вугілля.

Середні значення вмісту вуглецю, водню та кисню у зразках вугілля України та імпортного досить близькі.

Найбільший вміст загальної сірки ($S_t^d=1,94$ %) та мінімальний вміст азоту ($N_{cep}^{daf}=1,76$ %) характерні для вугілля України.

Щодо структурних параметрів, то можна відзначити наступне.

Кількість ароматичного вуглецю C_{ap} зростає у ряду Україна, Близьке та Дальнє зарубіжжя і відповідно складає в середньому 21,47; 23,34 та 25,44 %. У тій же послідовності змінюється і ступінь ароматичності структури органічної маси вугілля f_a , яка зростає від 0,693 до 0,696 та 0,706 відповідно.

Ступінь молекулярної асоційованості cA і ненасищення одиниці маси органічної речовини вугілля δ , також як і два попередніх структурних

параметра, зростають аналогічно. Так, cA змінюється від 0,769 до 0,775 та 0,785, а показник δ від 8,918 до 9,106 та 9,310 відповідно.

Вище викладене свідчить про те, що найбільшою мірою конденсованості ОМ [84] характеризується петрографічно однорідне вугілля Дальнього зарубіжжя.

Всі ці особливості властивостей, складу та структури вугілля позначились на величині його найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан.

3.2 Зіставлення прогнозних залежностей розрахунку величини найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан

Враховуючи різноманіття запропонованих рівнянь прогнозу найвищої теплоти згоряння, здається доцільним оцінити адекватність найбільш поширених з них, використовуючи фактичні значення теплоти згоряння та показників якості вугілля (табл. 3.1–3.3), що використовується в сучасній сировинній базі коксохімічних підприємств України [71–75].

У таблиці 3.4 наведено середньоквадратичне відхилення найвищої теплоти згоряння, розраховане за рівняннями (1.6), (1.8), (1.10), (1.11), (1.12), (1.20) та (1.21).

Аналізуючи дані, наведені в таблиці 3.4, можна констатувати, що прогноз найвищої теплоти згоряння вугілля з використанням різних рівнянь здійснюється з різною похибкою.

Величини середньоквадратичних відхилень коливаються в досить широких межах: від 0,32 до 0,63 МДж/кг. Найбільш висока точність прогнозу забезпечується при використанні рівняння Штейера (1.11). Величина середньоквадратичного відхилення за вказаним рівнянням склала 0,32 МДж/кг; за рівнянням Дюлонга (1.10) склала 0,38 МДж/кг.

Щодо рівняння Д.І. Менделєєва (1.8), то величина середньоквадратичного відхилення при розрахунку за ним вища, ніж для двох попередніх рівнянь, та становить 0,44 МДж/кг.



Рис. 4.1 Термогравіметричний аналізатор фірми Leco (TGA–701)

Для визначення взаємозв'язку між показником максимальної вологості та пористості вугілля визначали втрату маси сорбованої вологи 7 проб кам'яного вугілля та 2-х антрацитів, що були насичені вологою згідно методики визначення вологості, при нагріві їх на термогравіметричному аналізаторі фірми Leco (TGA–701), для яких визначали технологічні властивості, петрографічні характеристики та елементний склад (табл. 4.2–4.4):

Значення показника виходу летких речовин вугілля, наведених у виборці, коливаються у широких межах ($V^{daf}=3,2\text{--}42,4\%$);

Зольність та вміст сірки змінюються у межах від 7,3 до 11,7 % та від 0,51 до 1,49 % відповідно;

Діапазон варіювання ступеня метаморфізму вугілля, що характеризується величиною показника відбиття вітриніту (R_0 , %), досить широкий: від 0,62 до 4,70 %.

З даних, наведених у таблиці 4.3, видно, що до вибірки входить переважно петрографічно однорідне вугілля. Однак, у деяких пробах вміст

Таблиця 4.1 – Характеристика адсорбатів

Фізичні властивості	Найменування адсорбата			
	Вода	Етанол	Метанол	Аргон
Хімічна формула	H ₂ O	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ OH	Ar
Молекулярна вага, г/моль	18,01528	46,06844	32,040	39,948
Густина, г/см ³	0,9982	0,7893	0,7918	1,784·10 ⁻³
Об’єм молекули, V ₀ , см ³	2,99·10 ⁻²³	9,69·10 ⁻²³	5,20·10 ⁻²³	3,60·10 ⁻²³
Радіус молекули, r, м	1,9·10 ⁻¹⁰	3,9·10 ⁻¹⁰	4,0·10 ⁻¹⁰	3,6·10 ⁻¹⁰

Розмір молекули води та її властивості дозволяють розглядати воду у якості найбільш придатної речовини для визначення пористості адсорбенту.

Крім розміру молекули адсорбата велику роль відіграють особливості процесу заповнення пористої структури адсорбенту, а також процесу його десорбції в різних методиках.

Найбільш ефективним засобом насичення пористої структури вугілля адсорбатом є методика, яка використовується при визначенні максимальної вологості згідно ISO 1018–75 «Угли бурые, каменные и антрацит. Методы определения максимальной влагоемкости» [51].

Встановлено, що прийняті у стандарті ISO 589–81 «Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги» [55] умови висушування проби не забезпечують повного видалення сорбованої вологи, у зв’язку з чим використовували замість сушильної шафи термогравіметричний аналізатор фірми Leco (TGA–701) (рис. 4.1) для визначення втрати маси випробуваного зразка.

Швидкість нагріву до досягнення температури 105 °C становила 16 °C/хв., потім робилася витримка протягом 45 хвилин. Експеримент виконували у газовому середовищі азоту, витрата газу дорівнювала 5 дм³/хв.

Таблиця 3.4 – Середньоквадратичне відхилення фактичних значень теплоти згоряння від розрахункових

Рівняння	Середньоквадратичне відхилення, σ, МДж/кг
(1.6)	0,56
(1.8)	0,44
(1.10)	0,38
(1.11)	0,32
(1.12)	0,63
(1.20)	0,50
(1.21)	0,45

Рівняння (1.21) містить крім даних елементного складу, ще й показник відбиття вітриніту та структурний параметр C_{ap} .

Середньоквадратичне відхилення для нього склало 0,45 МДж/кг, тобто практично однакову величину з рівнянням Д. І. Менделєєва (1.8).

Помітно поступаються значення середньоквадратичних відхилень для перших чотирьох рівнянь (0,32–0,45 МДж/кг), відхиленням, отриманим при використанні наступних трьох рівнянь (1.6, 1.12, 1.20). Дійсно, середньоквадратичне значення становить величини, рівні 0,56; 0,63 та 0,50 МДж/кг відповідно. При цьому найгірший результат прогнозу (0,63 МДж/кг) отримано при використанні рівняння (1.12), побудованого на даних петрографічного складу та показнику відбиття вітриніту.

Незадовільний прогноз дає також рівняння (1.6), у якому використовується параметр виходу летких речовин. Таким чином, не зважаючи на взаємозв’язок найвищої теплоти згоряння зі ступенем метаморфізму вугілля, поки не вдалося надійно прогнозувати найвищу теплоту згоряння з кількісної характеристики ступеня метаморфізму.

На підставі виконаного аналізу можна зробити висновок щодо непридатності раніше розроблених рівнянь прогнозу найвищої теплоти

згорання для вугілля, що входять у сучасну сировинну базу коксування підприємств України.

Враховуючи вищевикладене, здається доцільним більш глибоке вивчення впливу властивостей органічної маси на найвищу теплоту згоряння вугілля різних басейнів з метою розробки кількісних залежностей, що дозволять з необхідною точністю прогнозувати величини цього показника.

3.3 Прогноз найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан

У роботах [71–75, 78, 84] зроблено висновки, що підвищення точності прогнозу найвищої теплоти згоряння можливо домогтися за рахунок включення до неї показників, які характеризують склад та будову органічної маси вугілля.

Це припущення було реалізовано при прогнозуванні виходу хімічних продуктів коксування з шихт, до складу яких було введено вугілля різної басейнової приналежності та петрографічної однорідності. В роботах [85–87] органічна маса вугілля була поділена на вісім груп: складові вітриніту, умовно відповідні вугіллю марок Д+ДГ ($R_0 \leq 0,64$ %), Г ($R_0 = 0,65–0,89$ %), Ж ($R_0 = 0,90–1,19$ %), К ($R_0 = 1,20–1,39$ %), ПС ($R_0 = 1,40–1,69$ %), П ($R_0 = 1,70–2,20$ %); фюзенізовану частину, яка об'єднує інертинітову та семівітринітову складову; ліптинітову частину [43]. У табл. 3.5 наведено розподіл органічної маси вугілля за зазначеними складовими.

Внесок конкретної петрографічної складової в загальне значення теплоти згоряння визначали шляхом рішення системи лінійних рівнянь методом Гауса [88–90], що містять m рівнянь та n невідомих, виду (3.4).

[illegible]

РОЗДІЛ 4

МАКСИМАЛЬНА ВОЛОГОЄМНІСТЬ

4.1 Взаємозв'язок максимальної вологостності з пористою структурою вугілля

Для вивчення пористої структури вугілля використовуються адсорбційні методи. У якості адсорбатів застосовують рідини або гази [92, 93].

Пориста структура вугілля, що включає поряд з відкритими порами, прийнятними для проходження рідини або газів, також і закриті для адсорбатів пори. Частка останніх в загальному обсязі незначна, у зв'язку з чим оперують поняттям загальної пористості, маючи на увазі, що мова йде про відкриту для адсорбатів пористу структуру.

За класифікацією [94] типи пор діляться згідно ефективного діаметру вхідного отвору (м):

- молекулярні – $(5-7) \cdot 10^{-10}$;
- мікропори (фольмеровські) – $(10-100) \cdot 10^{-10}$;
- перехідні (кнудсеновські) – $(10-100) \cdot 10^{-8}$;
- броунівські (пуазейлевські) – $(1-10) \cdot 10^{-7}$;
- макропори або мікротріщини – $\text{більш.} \cdot 10^{-5}$.

В таблиці 4.1 наведено характеристики найбільш часто застосовуваних адсорбатів у методиках щодо визначення пористості твердих речовин.

З наведених даних видно, що радіуси молекул усіх зазначених адсорбатів дозволяють їм проникати навіть у молекулярні пори.

Найменший радіус молекули притаманний воді; це – полярна та активна речовина. Тому вода (або водяна пара) часто використовується як реагент, який здатний проникати у обсяг вугільного зерна, для виконання хімічних реакцій [95, 96].

вище у американського вугілля за величиною показника відбиття $R_0=0,7-1,3\%$.

Починаючи з величини показника відбиття $R_0=1,5\%$ розрахункова теплота згоряння українського вугілля не набагато вище, ніж американського вугілля.

Таким чином, наведені дослідження підтвердили встановлений раніше факт, що величина найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан визначається головним чином ступенем метаморфізму вугілля і значно меншою мірою ступенем його відновлення.

Висновки за розділом 3

1. Виконано комплексне дослідження 63 проб вугілля різних басейнів, що характеризується різним ступенем метаморфізму та петрографічного складу, що входить у сучасну сировинну базу коксохімічних підприємств України.
2. Доведено, що використання існуючих залежностей між найвищою теплотою згоряння на сухий беззольний стан та показниками якості вугілля загальної вибірки не забезпечує необхідний рівень прогнозу найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан. Це обумовлює необхідність розробки універсальної залежності найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан для вугілля різних басейнів.
3. Вперше розроблено універсальну кількісну залежність, яка дозволяє отримати достатню точність розрахунку найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан на базі петрографічних характеристик вугілля різних басейнів.
4. Вперше на підставі виконаних досліджень петрографічно однорідного рівнометаморфізованого вугілля України та США виявлено, що величина найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан визначається головним чином ступенем метаморфізму вугілля і значно меншою мірою ступенем його відновлення.

де a_{11}, a_{mn} – коефіцієнти системи, відповідні вмісту складових в наведеній пробі вугілля, %;

b_1, b_m – значення найвищої теплоти згоряння вугілля на сухий беззольний стан, МДж/кг;

x_1, x_n – значення найвищої теплоти згоряння вугілля на сухий беззольний стан для кожної складової, МДж/кг.

Таблиця 3.5 – Умовний поділ ОМВ за петрографічними складовими

Група	Петрографічні складові	Визначення складових
I	Вітриніт стадії метаморфізму Д та ДГ ($R_0 \leq 0,50\%$)+($R_0=0,51-0,64\%$)	$V_{tII}=(V_t^{0,50-0,64} \cdot V_t)/100$
II	Вітриніт стадії метаморфізму Г ($R_0=0,65-0,89\%$)	$V_{tIII}=(V_t^{0,65-0,89} \cdot V_t)/100$
III	Вітриніт стадії метаморфізму Ж ($R_0=0,90-1,19\%$)	$V_{tIV}=(V_t^{0,90-1,19} \cdot V_t)/100$
IV	Вітриніт стадії метаморфізму К ($R_0=1,20-1,39\%$)	$V_{tV}=(V_t^{1,20-1,39} \cdot V_t)/100$
V	Вітриніт стадії метаморфізму ПС ($R_0=1,40-1,69\%$)	$V_{tVI}=(V_t^{1,40-1,69} \cdot V_t)/100$
VI	Вітриніт стадії метаморфізму П ($R_0=1,70-2,20\%$)	$V_{tVII}=(V_t^{1,70-2,20} \cdot V_t)/100$
VII	Ліптиніт	$L=L$
VIII	Інертиніт та семівітриніт	$\sum OK=I+S_v$

Коректність використання метода Гауса для вирішення системи лінійних рівнянь підтверджується тим, що кількість рівнянь m значно більше ніж кількість змінних n .

У роботі [91] на прикладі вугілля Донецького та Львівсько-Волинського басейнів (50 проб усього метаморфічного ряду вугілля від Д до ПС) розроблено

з використанням методу Гауса рівняння для прогнозу найвищої теплоти згоряння (3.5):

$$Q_s^{daf} = 0,317 \cdot Vt_I + 0,320 \cdot Vt_{II} + 0,344 \cdot Vt_{III} + 0,353 \cdot Vt_{IV} + 0,360 \cdot Vt_V + 0,362 \cdot Vt_{VI} + 0,355 \cdot Vt_{VII} + 0,362 \cdot L + 0,370 \cdot \sum OK \quad (3.5)$$

Ця модель на базі петрографічних характеристик (склад, показник відбиття вітриніту та рефлектограма) дозволяє прогнозувати величину найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан з похибкою σ=0,28 МДж/кг.

Аналіз величин коефіцієнтів у рівнянні (3.5), які є значеннями 1 % від теплоти згоряння петрографічних складових, вказує, що теплота згоряння відповідних стадій вітриніту підвищується із зростанням ступеня метаморфізму та досягає максимуму при R₀=1,40–1,69 %, після чого дещо знижується у VII групі вітриніту.

В табл. 3.6 наведено значення середніх величин теплот згоряння індивідуальних марок кам’яного вугілля України (згідно з ДСТУ 4083–2002 [53]) та отримані з рівняння (3.5).

Таблиця 3.6 – Зіставлення середніх значень найвищої теплоти згоряння

Найвища теплота згоряння, Q_s^{daf} , МДж/кг	Марка вугілля						
	Д	ДГ	Г	Ж	К	ПС	П
ДСТУ 4083–2002 [53]	32,0	33,0	33,6	35,7	36,0	35,7	35,6
Коефіцієнти рівняння (3.5) ×100	31,7	32,0	34,4	35,3	36,0	36,2	35,5

Зіставляючи дані, наведені у табл. 3.6, можливо зробити висновок, що середні значення найвищої теплоти згоряння українського вугілля, наведені у ДСТУ 4083–2002 [53] та розраховані за рівнянням (3.5), досить близькі та їх залежність від ступеня метаморфізму односпрямована.

В дослідженій вибірці теплота згоряння суми фюзенізованих компонентів ΣОК – 37,0 МДж/кг, а ліптиніту L – 36,2 МДж/кг.

Таблиця 3.9 – Регресійні рівняння

№ рівняння	Вугілля	Вид регресійних рівнянь	Коефіцієнт кореляції, R	Коефіцієнт детермінації, D, %
(3.10)	Українське	$Q_s^{daf} = -1,75(R_0)^2 + 5,9R_0 + 31,3$	0,876	76,7
(3.11)	Американське	$Q_s^{daf} = -3,46(R_0)^2 + 9,1R_0 + 30,1$	0,728	53,0

Регресійні рівняння використані щодо розрахунку величини найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан для українського та американського вугілля за зміною показника відбиття вітриніту від 0,7 до 1,6 % з кроком 0,1 % (табл. 3.10).

Таблиця 3.10 – Порівняння розрахункових значень найвищої теплоти згоряння українського та американського вугілля від показника відбиття вітриніту

Показник відбиття вітриніту	Найвища теплота згоряння, Q_s^{daf} , МДж/кг		
R_0 , %	У	А	Δ
0,7	34,55	34,80	0,25
0,8	34,88	35,20	0,32
0,9	35,17	35,52	0,35
1,0	35,43	35,78	0,35
1,1	35,65	35,97	0,32
1,2	35,84	36,09	0,25
1,3	36,00	36,14	0,14
1,4	36,12	36,12	0
1,5	36,20	36,03	-0,17
1,6	36,25	35,87	-0,38

Аналіз наведених у таблиці 3.10 даних показує, що в інтервалі значень показника відбиття вітриніту від 0,7 до 1,6 % розбіжність розрахункових значень найвищої теплоти згоряння українського та американського вугілля або укладається, або трохи перевищує допустиму в стандарті розбіжність, яка дорівнює 0,30 МДж/кг. Значення розрахункового показника теплоти згоряння

Ближнього та Дальнього зарубіжжя знайшла підтвердження у результатах роботи [84].

У роботі [91] комплексно досліджено показники якості 38 проб українського та 21 проби американського вугілля.

Для кожної групи вугілля побудований графік залежності показника найвищої теплоти згоряння на сухий беззольний стан від показника відбиття вітриніту (рис 3.1).

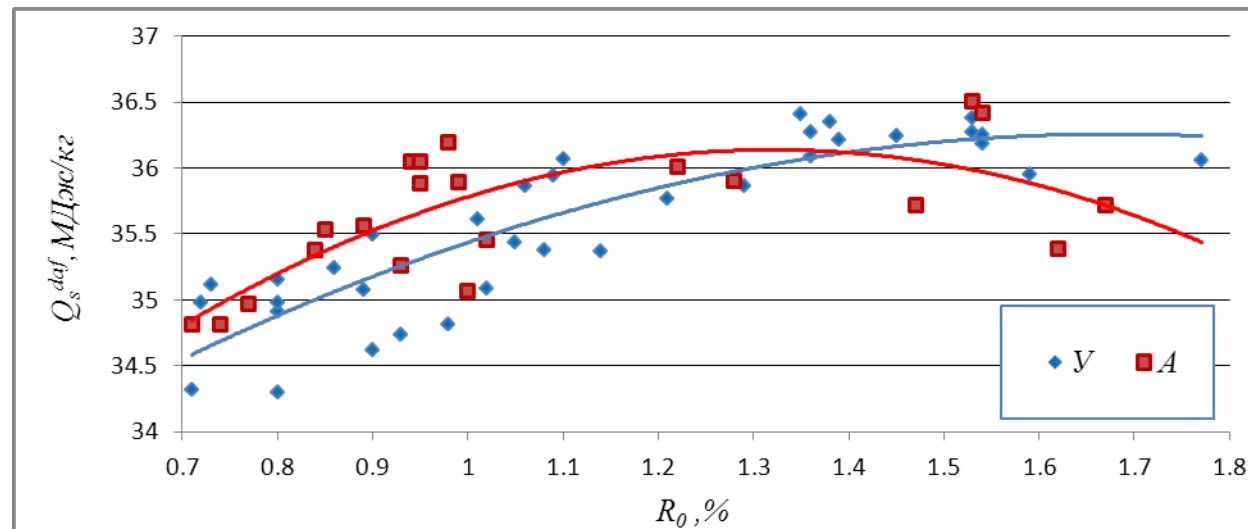


Рис. 3.1 Залежність між показниками Q_s^{daf} та R_0 українського (Y) та американського (A) вугілля

Залежності показників найвищої теплоти згоряння (Q_s^{daf}) від показника відбиття вітриніту R_0 українського та американського вугілля описуються регресійними рівняннями другого ступеня – рівняння (3.10) та (3.11).

Коректність порівняння розрахункових значень найвищої теплоти згоряння українського та американського вугілля обумовлена подібністю регресійних рівнянь.

В таблиці 3.9 наведений математичний опис наведених на рис. 3.1 графічних залежностей.

Далі було виконано перевірку можливості використання запропонованої методики прогнозу найвищої теплоти згоряння за даними петрографічних показників для вибірки, яка включає вугілля не тільки України, але і того що надходить за імпортом.

Згідно з даними таблиці 3.6 для вугілля усіх країн, присутнього у виборці, характерна практично повна відсутність у вітриніту складових із показником відбиття менш $R_0 \leq 0,50$ %, та незначна кількість складових вітриніту, з показниками відбиття $R_0 = 0,51 - 0,64$ %. У зв'язку з цим в першу групу складових вітриніту віднесені ці складові з $R_0 \leq 0,64$ %.

Аналогічна ситуація із складовою вітриніту з показником відбиття $R_0 = 1,70 - 2,20$ %, яка практично повністю відсутня у вугіллі всіх країн. У зв'язку з цим вітриніт цієї стадії об'єднано з вітринітом стадії $R_0 = 1,40 - 1,69$ % в єдину групу ($R_0 > 1,40$ %). Таким чином, у математичну обробку включені тільки 5 груп складових вітриніту: Vt_I , Vt_{II} , Vt_{III} , Vt_{IV} та Vt_V .

Прогнозні рівняння (3.6–3.8), для вугілля різних басейнів, а також рівняння для загальної вибірки (3.9) наведені нижче.

Українське вугілля:

$$Q_s^{daf} = 0,323 \cdot Vt_I + 0,344 \cdot Vt_{II} + 0,358 \cdot Vt_{III} + 0,356 \cdot Vt_{IV} + 0,370 \cdot Vt_V + 0,384 \cdot L + 0,363 \cdot \sum OK \quad (3.6)$$

Вугілля Близького зарубіжжя:

$$Q_s^{daf} = 0,338 \cdot Vt_I + 0,353 \cdot Vt_{II} + 0,365 \cdot Vt_{III} + 0,366 \cdot Vt_{IV} + 0,367 \cdot Vt_V + 0,206 \cdot L + 0,349 \cdot \sum OK \quad (3.7)$$

Вугілля Дальнього зарубіжжя:

$$Q_s^{daf} = 0,324 \cdot Vt_I + 0,359 \cdot Vt_{II} + 0,358 \cdot Vt_{III} + 0,365 \cdot Vt_{IV} + 0,366 \cdot Vt_V + 0,331 \cdot L + 0,362 \cdot \sum OK \quad (3.8)$$

Вугілля загальної вибірки:

$$Q_s^{daf} = 0,328 \cdot Vt_I + 0,351 \cdot Vt_{II} + 0,361 \cdot Vt_{III} + 0,361 \cdot Vt_{IV} + 0,369 \cdot Vt_V + 0,316 \cdot L + 0,355 \cdot \sum OK \quad (3.9)$$

У таблиці 3.7 наведена статистична оцінка прогнозу величини Q_s^{daf} для українського, імпортного та вугілля загальної вибірки.

Таблиця 3.7 – Статистична оцінка прогнозу величини Q_s^{daf} для українського, імпортного та вугілля загальної вибірки за розробленими рівняннями

Використання прогнозних рівнянь		Статистична оцінка		
		<i>R</i>	<i>D</i> , %	σ, МДж/кг
Україна (3.6)		0,96	92,5	0,20
Імпортне	Ближнє зарубіжжя (3.7)	0,84	70,3	0,44
	Дальнє зарубіжжя (3.8)	0,84	69,7	0,15
Загальна вибірка (3.9)		0,85	72,5	0,27

Точність прогнозу, що забезпечується цими рівняннями, помітно різниться для вугілля окремих країн.

Прогнозні рівняння для вугілля України та Дальнього зарубіжжя забезпечують високу точність прогнозу (σ=0,20 та 0,15 МДж/кг відповідно).

Рівняння для загальної вибірки також дає задовільну точність прогнозу (σ=0,27 МДж/кг).

У таблиці 3.8 наведені величини коефіцієнтів за петрографічними складовими у рівняннях для вугілля різних країн та їх середнє значення.

Таблиця 3.8 – Порівняльна оцінка величини коефіцієнтів при петрографічних складових у рівняннях (3.6)–(3.9)

Країна-постачальник		<i>Vt_I</i>	<i>Vt_{II}</i>	<i>Vt_{III}</i>	<i>Vt_{IV}</i>	<i>Vt_V</i>	<i>L</i>	ΣOK
Україна		0,323	0,344	0,358	0,356	0,370	0,384	0,363
Імпортне	Ближнє зарубіжжя	0,338	0,353	0,365	0,366	0,367	0,206	0,349
	Дальнє зарубіжжя	0,324	0,359	0,358	0,365	0,366	0,337	0,362
Середнє		0,328	0,351	0,361	0,361	0,369	0,316	0,355

З даних таблиці 3.8 видно, що коефіцієнти для всіх груп вітриніту вугілля різних країн дуже близькі.

Виняток становить підвищене значення коефіцієнта для групи *Vt_I* вітриніту вугілля Ближнього зарубіжжя та знижене значення коефіцієнта групи *Vt_{II}* вітриніту вугілля України.

Коефіцієнти показника ΣOK вугілля України та дальнього зарубіжжя практично однакові 0,362–0,363, а для вугілля Ближнього зарубіжжя помітно нижче – 0,349.

Найбільше варіювання значень коефіцієнтів у рівняннях зазначається у мацералів групи ліптиніту, які коливаються у межах 0,206–0,384 за середньому значенню, рівному 0,316. В очевидь, це зумовлено зниженим вмістом мацералів групи ліптиніту у дослідженому вугіллі.

Слід відзначити, що коефіцієнти при відповідних стадіях метаморфізму в рівняннях (3.5) та (3.6), які розроблені на різних вибірках українського вугілля практично співпадають, що підтверджує достовірність розроблених рівнянь.

3.4 Порівняльна оцінка найвищої теплоти згоряння рівнометаморфізованого українського та американського вугілля

Встановлена у ході попередніх досліджень (п. 3.3) близькість теплот згоряння складових вітриніту однакової стадії метаморфізму вугілля України,